N° D'ORDRE 176 U.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

PAR

ODILE CROISSANT

Première Thèse :

ÉTUDE EN MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE ET EN MICRODIFFRACTION ÉLECTRONIQUE DE LA MORPHOLOGIE ET DE LA STRUCTURE DES VERRES SILICATÉS ET DE LEUR COMPORTEMENT SOUS LA RAYURE

Deuxième Thèse :

APPLICATION DE LA MICROSCOPIE A RAYONS X A L'ANALYSE CHIMIQUE

Soutenues le 10 janvier 1962 devant la Commission d'examen.

MM. H. FORESTIER.... *Président.*
J. BYE.....
S. GOLDSZTAUB.. *Examinateurs.*
H. SAUCIER.....

ÉDITIONS DE LA REVUE D'OPTIQUE
3, BOULEVARD PASTEUR, PARIS 15e

N° D'ORDRE 176 U.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

PAR

ODILE CROISSANT

Première Thèse :

ÉTUDE EN MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE ET EN MICRODIFFRACTION ÉLECTRONIQUE DE LA MORPHOLOGIE ET DE LA STRUCTURE DES VERRES SILICATÉS ET DE LEUR COMPORTEMENT SOUS LA RAYURE

Deuxième Thèse :

APPLICATION DE LA MICROSCOPIE A RAYONS X A L'ANALYSE CHIMIQUE

Soutenues le 10 janvier 1962 devant la Commission d'examen.

MM. H. FORESTIER.... *Président.*
J. BYE.....
S. GOLDSZTAUB.. *Examinateurs.*
H. SAUCIER.....

ÉDITIONS DE LA REVUE D'OPTIQUE

3, BOULEVARD PASTEUR, PARIS 15e

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Doyen : Professeur J. H. VIVIEN.

Doyens honoraires : A. DANJON, A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H. J. MARESQUELLE.

Professeurs honoraires : Ed. BAUER, P. de BEAUCHAMP, L. BOUNOURE, A. CHRÉTIEN, H. CARTAN, Cl. CHABAUTY, A. DANJON, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, G. FOEX, H. GAULT, L. HACKSPILL, A. HEE, Mme A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HÉRITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, H. OLLIVIER, G. RIBAUD, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, Et. WOLFF, G. CERF.

Professeurs.

H. WEISS	T.	Physico-chimie des Hydrocarbures.
G. HUGEL	T.	Chimie du Pétrole.
R. BONNET	T.	Chimie biologique.
H. J. MARESQUELLE	T.	Biologie végétale.
A. ROUSSEL	T.	Calcul différ. et intégral et Théorie des fonct.
H. FORESTIER	T.	Chimie générale.
CH. SADRON	T.	Physico-chimie macromoléculaire.
J. ROTHE	T.	Physique du Globe.
P. LACROUTE	T.	Astronomie.
J. H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale.
L. BOISSELET	T.	Chimie anal. du Pétrole.
A. MAILLARD	T.T.P.	Chimie.
S. GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire.
L. SACKMANN	T.T.P.	Mécanique des Fluides.
J. BYE	T.	Chimie minér. et Chimie physique.
R. LOMBARD	T.	Chimie organique.
Mlle PEREY M.	T.	Chimie nucléaire.
PH. PLUVINAGE	T.	Physique expérimentale.
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrogr.
P. JOLY	T.	Biologie générale.
H. BENOIT	T.	Physique générale.
J. L. KOSZUL	T.	Topologie.
P. CUER	T.	Physique génér. et Physique corpusculaire.
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontol.
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe.
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie.
R. ROHMER	T.T.P.	Chimie.
Mlle GILLET S.	T.T.P.	Paléontologie.
Mlle GAGNIEU A.	T.T.P.	Botanique.
R. THOM	T.	Analyse supérieure.
S. NIKITINE	T.	Physique générale.
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale.
B. WURTZ	P.S.C.	Chimie biologique.
J. BRENET	T.T.P.	Chimie physique.
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie.
Fr. STEPHAN	P.S.C.	Zoologie.
Cl. LEVI	T.T.P.	Biologie générale.
A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire.
R. CERF	T.T.P.	Physique.
M. BERGER	T.T.P.	Mathématiques.
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques.
P. TAGLANG	T.	Physique.
J. P. LONCHAMP	P.S.C.	Physique.
J. BOSCHER	P.S.C.	Mécanique des Fluides.
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie.
J. B. BONNET	T.T.P.	Chimie physique.
R. ARMBRUSTER	P.S.C.	Physique.
A. ROCHE	P.S.C.	Physique du Globe.
L. HIRTH	T.	Microbiologie.
J. YOCCOZ	T.	Physique théorique.

Maîtres de Conférences.

J. PARROD	Chimie.
A. SIGOT	Zoologie.
J. COGNE	Géologie.
R. WEY	Chimie.
J. WUCHER	Physique.
A. FUCHS	Mathématiques.
Mme D. MAGNAC	Physique.
Mme M. BRINI	Chimie.
A. GALLMANN	Physique.
M. DAUNE	Physique.
J. P. ADLOFF	Chimie nucléaire.
P. MIAHLE	Physiologie animale.
J. GREMILLARD	Mathématiques.
G. PERNY	Physique.
J. LEVISALLES	Chimie.
D. BERNARD	Méthodes mathém. de la physique.
R. BARO	Physique.
G LAPRAZ	Botanique.
H. DANAN	Physique.
M. ZISMAN	Mathématiques.
E. DANIEL	Physique.
F. NORGUET	Mathématiques.
P. CHEVALLIER	Physique.
J. LERAY	Physique.
H. DURANTON	Botanique.
R. WEISS	Chimie.
P. CARTIER	Mathématiques.

Secrétaire : G. SAINT-PE.

A M. LE PROFESSEUR PIERRE R. LÉPINE

A M. LE PROFESSEUR HENRI SAUCIER

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548001_0009

HISTORIQUE

La structure du verre depuis plusieurs années soulève de nombreuses discussions.

En 1932, Zachariasen W. J. [1] émet une théorie, confirmée par les travaux de Warren B. E. [2] en 1933, comparant la structure du verre à celle d'un assemblage désordonné de tétraèdres SiO_4, liés entre eux par leurs sommets, formant ainsi un réseau non périodique, tridimensionnel, appelé *réseau vitreux*.

Lebedev A. A. [3] en 1921, puis Valenkov N. N. et Poraj-Koshič E. A. [4] en 1936, Randall J. T., Roosby H. P. et Cooper B. S. [5] en 1930, adoptent l'hypothèse des *cristallites* : le verre parfaitement inhomogène est constitué d'un milieu désordonné contenant des microrégions pour lesquelles l'arrangement des atomes est ordonné. Ces régions sont appelées cristallites.

Ces deux théories, à cette époque, semblaient très opposées ; elles tendent de plus en plus à se rapprocher.

Les études aux rayons X entreprises dès 1916 par Debye P. et Scherrer P. [6], en 1925, par Wyckoff R. W. G. et Morey G. W. [7], poursuivies ensuite par de nombreux chercheurs, montrent que l'ordre n'existe que dans des domaines n'excèdant pas environ 10 Å.

Poraj-Koshič E. A. [8] lui-même, faisant le point de l'état actuel du problème de la structure du verre, propose le terme de « polymer crystallite structure » pouvant satisfaire les deux théories : la polymérisation en chaînes et couches formerait un réseau spatial continu ; pour les régions polymérisées dont l'arrangement atomique présenterait un maximum d'ordre, le terme cristallite pourrait être gardé.

Aujourd'hui la microscopie électronique apporte sa contribution à l'étude de la structure du verre. Prebus A. F. et Michener J. W. [9], en 1952, ont les premiers cherché à mettre en évidence une texture submicroscopique de la surface de fracture des verres silicatés, comprenant des régions micellaires de 20 à 200 Å noyées dans une masse moins ordonnée.

Sheljubskij V. I. [10] en 1954, Oberlies F. [11] en 1956, Warshaw I. [12] en 1960, Navez M. et Sella C. [13] en 1960 confirment une telle texture, variant avec la composition du verre aux dimensions de l'ordre de 30 à 200 Å.

Vogel W. et Gerth K. [14], en 1955, entreprennent une étude complète

de la structure des surfaces de fracture de verres non silicatés (verres de fluorure alcalin et de béryllium), de verres de borates alcalino-terreux et de verres borosilicatés. Ils rencontrent, en dehors des microtextures de très petites tailles, des îlots de 1 000 à 5 000 Å de diamètre dont certains ont une structure cristalline qu'ils interprètent comme des zones de démixtion. La dimension et la répartition de ces îlots sont fonction de la concentration des cations dans le réseau, de l'énergie de liaison de ces cations et de la température. Ils pensent que ces îlots constitués de cations d'énergie de liaisons très élevée, sont, dans le cas des verres borosilicatés, riches en silice et que dans de nombreux cas ils sont à l'origine des formations cristallines dans le verre.

Watanabe M., Noake H., Aiba T. [15] en 1959, Sastry B. S. R. et Hummel F. A. [16] en 1959 et 1960 explorent au microscope électronique la structure des verres borosilicatés et des verres de borosilicate de lithium, et confirment les constatations de Vogel et Gerth.

Au cours d'un travail que nous avons entrepris sur le comportement des verres silicatés sous la rayure, étudiée par microscopie électronique et par microdiffraction électronique, nous avons été conduit à examiner la structure de la surface externe, puis celle de la surface de fracture de tels verres.

INTRODUCTION

L'étude en microscopie électronique et en microdiffraction électronique de la surface de verres silicatés que nous avons entreprise, nous a amené à orienter nos recherches d'abord sur la texture de la surface des verres non traités, sur celle de la surface des verres recuits, et de suivre le comportement de telles surfaces sous la rayure, faite avec des pointes coniques de cristaux d'oxydes naturels.

Afin d'améliorer l'état de surface de nos verres et d'éviter toutes réactions extérieures avec l'atmosphère, nos essais ultérieurs ont porté sur la surface de fracture de verre silicaté, fraîchement obtenue soit dans l'air, soit sous vide. La rayure de ces surfaces de fracture est faite sous vide, avec des pointes cristallines de SnO_2.

Grâce à notre méthode d'exploration nous permettant de suivre le comportement à l'échelle moléculaire et les réactions à l'échelle atomique des surfaces de verres choisis, nous avons pu étudier leur texture, leur plasticité en fonction de la pression et de la température, et rechercher l'existence possible de réactions chimiques, soit avec la pointe rayeuse, soit avec l'atmosphère. Nos dernières observations ont porté sur des phénomènes de démixtion et de dévitrification.

Comme matériaux nous avons utilisé le verre à vitre sodicocalcique industriel et comparativement le verre barytosodique.

CHAPITRE I

TECHNIQUE GÉNÉRALE

A première vue il semblerait que la meilleure méthode pour étudier la structure des verres soit l'observation de coupes ultra-fines.

Une telle méthode nous laisse entrevoir pour l'instant de grandes difficultés. On sait que les microtomes pour microscopie électronique permettent d'obtenir des coupes de l'ordre de 150 à 500 Å.

Si nous éliminons le couteau de verre, reste celui de diamant, mais, d'après notre expérience, il est très vite abîmé dans le cas d'un matériau dur et serait sans doute mis rapidement hors d'usage avec le verre.

D'autre part, un faisceau d'électrons de forte intensité, comme celui qu'il serait nécessaire d'utiliser pour l'observation de tel matériau, altère avec rapidité la structure des objets qui y sont exposés. Nous avons observé sous un faisceau d'électrons de faible débit, 10 μ A à 75 kV, la cristallisation de débris de verre (fig. 1) ou celle d'une couche mince de verre sodicocalcique évaporé sous vide ; dans ce cas, nous avons même vu fondre les cristaux ainsi formés (fig. 2).

Nous avons également assisté au cours de nos observations à la fusion des copeaux issus de la rayure, lorsque nous n'avions pas pris la précaution de réduire au minimum l'intensité du faisceau d'électrons sur la préparation.

Nous avons donc choisi comme méthode d'exploration la technique des répliques.

Répliques. — Plusieurs techniques ont été utilisées :

1° La réplique directe au carbone dont le décollement peut être fait par immersion de l'échantillon, sous un angle très faible, dans l'eau distillée très propre. Cette méthode a été rejetée : le film fin de carbone entraîne mal les produits attachés à la surface ou inclus dans la rayure. L'utilisation de l'eau hydrate les matériaux extraits.

2° La double réplique, selon la méthode de Bradley D. E. [17], dont la première matrice est faite d'une couche de collodion, de vernis Jacquet, ou de formvar qui, après décollement *à sec*, est recouverte par évaporation sous vide d'un ombrage au palladium (selon la technique de Williams R. C.

et Wyckoff R. W. G. [18]) suivi d'une évaporation perpendiculaire de carbone.

Cette technique nous donne entière satisfaction.

Après dissolution de la première matrice, la couche de carbone ombrée est utilisée pour l'examen au microscope électronique.

Nous avons choisi pour l'ensemble de nos expériences la double réplique formvar-carbone, ombrée ou non au palladium.

Description de la méthode. — Le formvar utilisé est soigneusement déshydraté sous vide pendant environ 12 heures, la solution est faite à 3 % dans le dichloréthane et renouvelée pour chaque série d'expériences. Cette solution de formvar est versée sans agitation à la surface du verre à étudier, puis séchée dans un dessiccateur pendant environ 1/2 heure. Ce temps écoulé, la réplique est détachée des bords de l'échantillon, par découpage à l'aide d'une lame de rasoir. Le décollement de l'ensemble de la réplique est assuré en saisissant avec une pince très fine une extrémité de celle-ci, en ayant soin cependant de ne jamais la soulever d'un angle supérieur à 45°. Si le décollement est difficile, une simple exhalation de vapeur d'eau, sur la surface externe de la réplique, facilite l'opération.

Cette première matrice, placée sur une lame de verre, est fixée par la cellophane adhésive, puis transportée à l'abri des poussières dans la cloche à vide où l'on procède à l'évaporation de carbone ou de palladium carbone.

De manière à ne pas altérer la morphologie de la réplique et la structure des produits d'extraction, nous n'allons à aucun moment faire intervenir lavage, bain ou traitement chimique de la réplique ainsi obtenue, en dehors naturellement des bains de solvant du formvar.

Nous nous permettons d'insister sur ce point ; les travaux antérieurs signalent, en effet, l'utilisation de traitements chimiques actifs, destinés au nettoyage des répliques avant leur examen au microscope électronique.

Montage. — La double réplique formvar-carbone est alors examinée à la loupe afin de repérer les endroits intéressants.

Après repérage, la réplique est découpée en bandes de 5 mm sur 3 mm, bandes où le détail choisi est parfaitement centré. Parallèlement des grilles de 3 mm de diamètre, normalement utilisées en microscopie électronique, sont placées sur un treillis métallique en forme de pont, sur lequel elles sont disposées à une distance de 5 mm l'une de l'autre. Ce porte-grille est placé dans une boîte de Pétri contenant le solvant du formvar, le dichloréthane, de manière que le solvant arrive juste au niveau du treillis, *sans jamais* recouvrir la surface extérieure des grilles.

Sous la loupe les bandes de répliques sont alors déposées et centrées sur les grilles disposées sur le treillis, baignant dans le solvant. La réplique dès son contact avec les vapeurs de dichloréthane s'applique brusquement sur la grille. Le début de la dissolution de la première matrice s'accompagne d'un gonflement de celle-ci, ce qui a pour effet de tendre le film de carbone

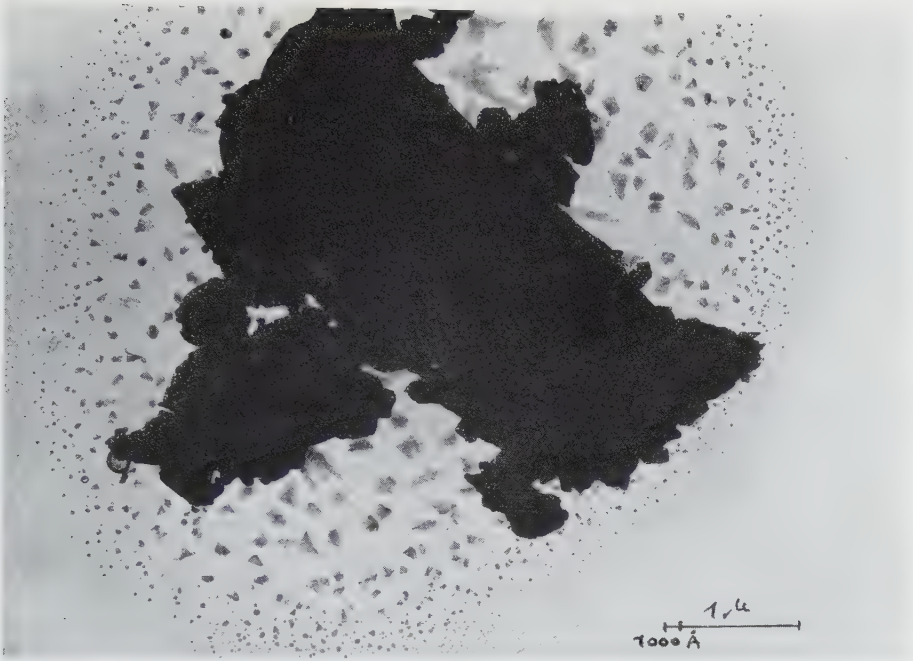


FIG. 1. — Débris de verre barytosodique : les cristaux entourant le débris se sont formés sous le faisceau. × 18 000.

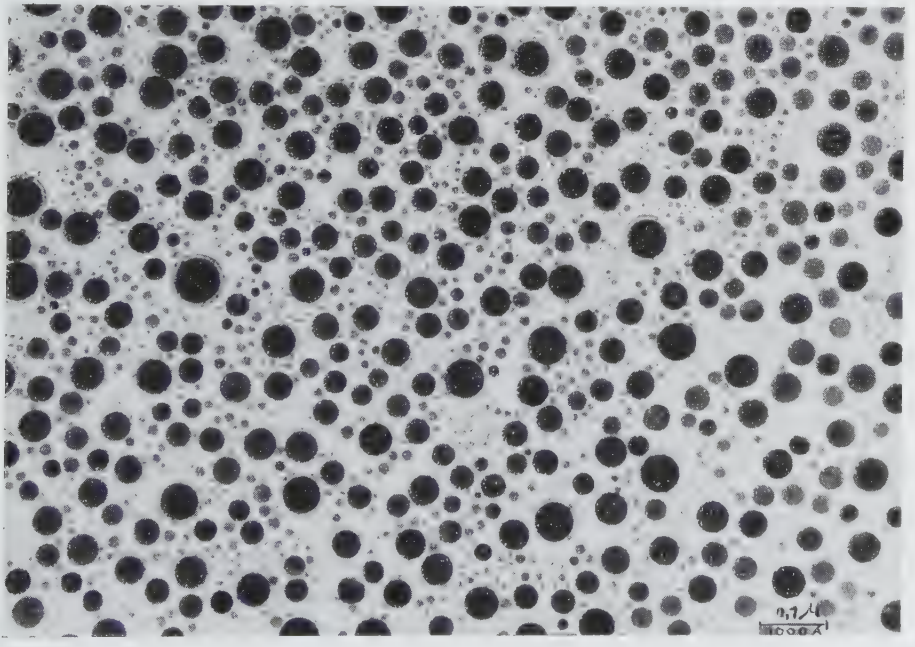


FIG. 2. — Couche mince de verre sodicocalcique évaporée sous vide et recristallisée sous le faisceau d'électrons : la fusion des cristaux a suivi leur formation. × 90 000.

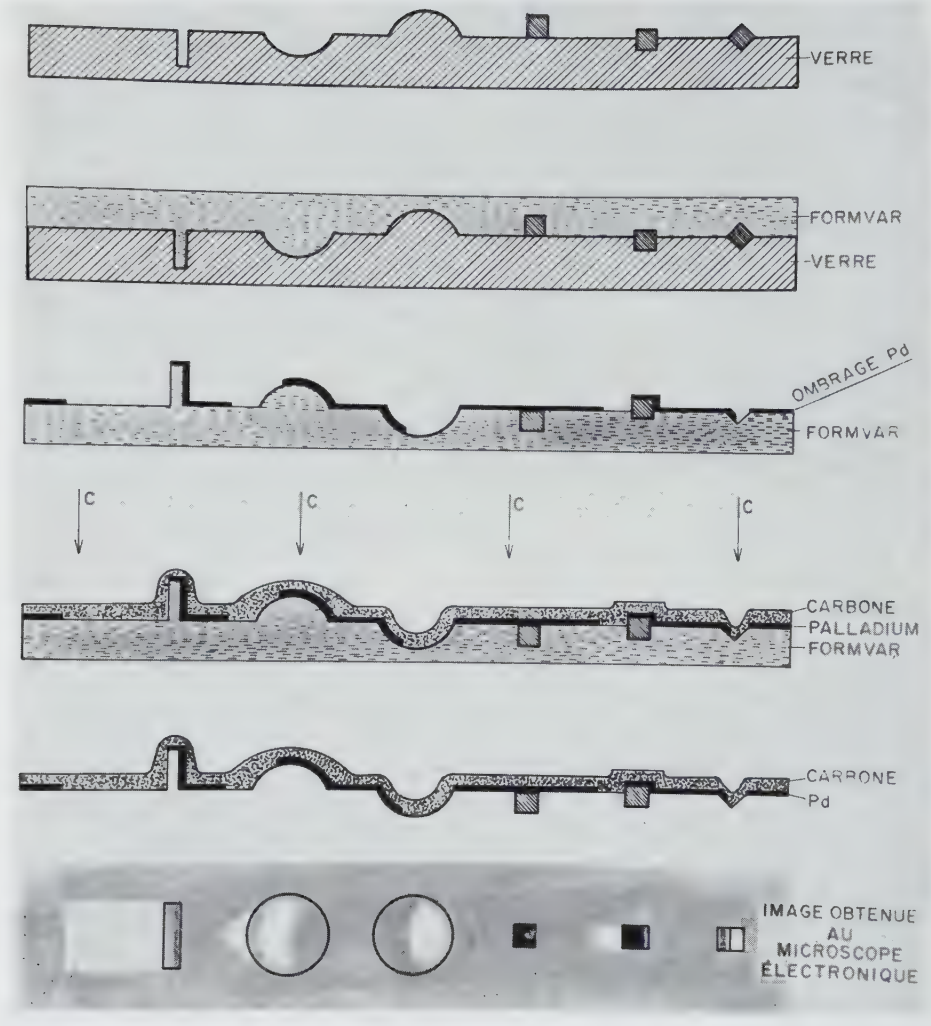


FIG. 3. — La technique des répliques et son interprétation.

sur la grille. La dissolution du formvar se poursuit ensuite lentement ; un premier bain d'un quart d'heure est nécessaire, un second bain fait dans les mêmes conditions achève la dissolution. Une petite agitation de l'ensemble du treillis accélère l'opération.

La réplique est prête à être observée au microscope électronique et, ce qui est important, contient, encore fixés sur elle, les produits d'extraction dont nous allons faire l'observation et l'étude par microdiffraction au cours de notre travail.

Microscopie électronique. — Les microscopes électroniques que nous allons utiliser sont : soit le 75 kV Philips, pour les observations à faibles grossissements, soit le microscope Siemens E M 100 et le microscope O P L, pour les grossissements plus élevés et les images de haute résolution.

Les observations sont faites avec un faible débit d'électrons (10 μ A), un diaphragme de 100 à 150 μ au condenseur pour réduire la contamination et la détérioration de la préparation, un diaphragme de contraste de 50 μ.

Dans quelques cas bien déterminés, nous utilisons le double condenseur, dans le but d'explorer la préparation avec un faisceau d'électrons très localisé et de préserver le reste de celle-ci de toutes altérations dues au faisceau lui-même.

Les grossissements utilisés varient de $\times$ 1 000 à $\times$ 40 000.

Interprétation des images. — La réplique en carbone de faible opacité aux électrons nous apparaît comme un fond gris uni ; les produits extraits nous donnent des images allant du gris clair au noir intense selon leur composition, les trous de la réplique apparaissent en blanc.

La réplique est une réplique négative. Elle épouse parfaitement les formes de la surface répliquée. Les microfentes ou les micropointes nous apparaissent comme des traits plus ou moins opaques selon leur profondeur ou leur hauteur. Le moulage d'un détail de la surface, ou celui d'une formation non extraite révèle leurs contours ; seul l'ombrage peut nous renseigner sur leur forme. Celle-ci, en effet, met en évidence avec une grande netteté le relief de la réplique, mais il est important d'interpréter les images ainsi ombrées. La figure 3 en nous rappelant la méthode nous donne le principe : il est indispensable avant tout de déterminer la direction de l'ombrage, il est ensuite facile de voir que chaque aspérité de la réplique accompagnée d'une ombre est un creux dans la surface répliquée et que chaque particule ou formation accompagnée d'une ombre est incluse dans la surface ; inversement si les détails contiennent une ombre, ils correspondent à une saillie de la surface ; si les particules ne sont pas ombrées, elles sont au niveau de la surface.

Microdiffraction électronique. — Toutes les observations en microdiffraction électronique sont faites avec le microscope électronique OPL. Les

précautions prises sont celles nécessaires pour une bonne observation en microscopie électronique.

Le débit des électrons est encore réduit au minimum ; le double condenseur est parfois utilisé ; un diaphragme de 100 à 150 μ est placé au condenseur, afin d'augmenter la définition dans les diagrammes de diffraction.

Les diaphragmes de sélection utilisés varient de 100 à 10 μ, la surface minimum pouvant être isolée est de l'ordre de 0,25 μ.

Pour calculer la valeur des intervalles des plans réticulaires correspondants, nous avons d'abord utilisé comme référence les anneaux du palladium cristallisé sous le faisceau d'électrons. Par la suite, les distances réticualires ont été déterminées à partir de la constante λ calculée à l'aide d'un étalonnage soigneux de microcristaux d'étain. Cet étalonnage est fait avant chaque série d'observations.

Étalonnage. — Des grilles supportant un film de carbone sont recouvertes d'une couche mince de Sn évaporé sous vide. Lors de cette évaporation nous plaçons sur les grilles, entre elles et le creuset de tantale contenant l'étain, un treillis métallique à mailles deux fois plus grandes que celles des grilles. Le dépôt ne se fait qu'à l'endroit des trous du treillis, mais à la limite de ces trous l'étain se dépose par diffusion, laissant une couche d'épaisseur graduellement décroissante. C'est dans cette zone qu'après exposition sous le faisceau d'électrons, nous trouvons de très petits cristaux qui nous donnent de fins anneaux ponctués (Pl. I, fig. 1).

Une première observation est faite avec un diaphragme de sélection de l'ordre de 10 μ, une mise au point précise est pratiquée, puis le diaphragme de sélection de 10 μ est remplacé par un diaphragme de 100 μ. Le cliché ainsi obtenu nous sert de cliché-test pour le calcul de λ. Les 4 premiers anneaux sont mesurés ; nous avons adopté pour les distances des plans réticulaires correspondants les valeurs suivantes : 2,915 Å, 2,793 Å, 2,062 Å, 2,017 Å.

Critique de la méthode : Difficultés rencontrées. — Les difficultés que nous avons rencontrées au cours de nos observations par microdiffraction sont d'ordre classique :

1° *Difficultés inhérentes à la technique d'observation.*

a) La condition essentielle pour obtenir des résultats valables dépend de l'orientation des cristaux examinés. Certains cristaux parfaitement formés donnent des diagrammes incomplets et non interprétables.

b) La dimension transversale des cristaux doit être supérieure à 1 000 Å.

c) Les cristaux d'une épaisseur supérieure à 250 Å ne diffractent pas.

d) Certains types de cristaux se désintègrent sous le faisceau d'électrons et leurs diagrammes de diffraction ne peuvent être enregistrés que dans les premières secondes de leur exposition.

e) D'autres ont une structure qui se modifie en fonction du temps d'exposition.

f) Certains matériaux, comme les copeaux de verre, fondent sous le faisceau (fig. 2).

g) D'autres cristallisent (fig. 1).

h) La contamination par l'huile des pompes, lorsqu'elle est importante, peut arriver à masquer complètement le phénomène de diffraction.

i) De nombreux cristaux parasites, ou dus à des réactions secondaires, peuvent, au cours des manipulations, venir se déposer sur les grilles porte-objet.

j) Certains cristaux s'hydratent par passage rapide dans l'air ambiant, ce qui modifie leurs structures.

k) D'autres cristaux peuvent apparaître par réaction chimique avec l'atmosphère, soit sur l'échantillon, soit sur la préparation.

2° *Difficulté dans l'interprétation.*

a) La diffraction électronique met en évidence, par effet dynamique, des réflexions dans les cristaux qui sont interdites par leur structure.

b) La structure de nombreux cristaux n'est pas encore déterminée aux rayons X.

c) Les produits rencontrés sont de grande complexité.

Les identifications sont faites d'après les distances réticulaires déterminées aux rayons X.

Dans le cas où nous ne trouvons pas dans la littérature les données nécessaires, une comparaison est faite avec les produits de synthèse correspondants.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE LA SURFACE DU VERRE SODICOCALCIQUE

Nous avons abordé l'étude de la surface du verre sodicocalcique sur un verre à vitre industriel, dont la composition en milliatomes-grammes contenus dans 100 g de verre est de : Si 1 200 — Al 24 — Fe 1 — Ca 152 — Na 444 — K 0,4 — S 3 — Mg 87 — O 2 928.

L'épaisseur de ce verre est de 3 mm environ.

Si nous observons, avant tout nettoyage, la surface de ce verre, nous pouvons voir qu'elle est recouverte d'une couche adsorbée donnant des couleurs d'interférence ne dépassant pas le gris de premier ordre ; nous ôtons cette couche à l'aide d'un tampon de papier sans fibre.

Au microscope électronique, nous constatons que la réplique de cette surface brute, avant nettoyage, extrait de très nombreux microcristaux ; ils naissent réellement dans la masse ; chacun d'eux, quand nous pouvons les observer isolés, sont inclus dans une cavité dont la dimension varie de 500 à 2 500 Å. Ces cavités s'accroissent en même temps que les cristaux qu'elles renferment. Ceux-ci sont de trois types :

1) cristaux petits et opaques aux électrons, sans forme définissable (fig. 4 *a*) ;

2) cristaux en lancettes, plats, plus rares (fig. 4 *b*) ;

3) cristaux en aiguilles (fig. 4 *c*).

La microdiffraction des types de cristaux (fig. 4 *a* et 4 *c*) est impossible, vu leurs dimensions qui sont pour les cristaux opaques de l'ordre de 500 Å, pour les cristaux en aiguilles de l'ordre de 3 500 Å de long sur 50 Å de large. Les cristaux lancéolés peuvent atteindre 7 000 Å sur 2 500 Å. Les diagrammes de diffraction enregistrés (Pl. I, fig. 2) correspondent aux distances réticulaires contenues dans le tableau I (p. 72).

Éliminant, pour le nettoyage de telles surfaces, tous procédés de nettoyage mécanique ou chimique pouvant provoquer des modifications de l'état de surface, nous avons choisi comme procédé : *le recuit.*

Le verre est maintenu pendant 8 heures à la température de 535° C ; le refroidissement dure 12 heures. Pendant le recuit, la surface du verre est protégée des contaminations pouvant provenir de la terre réfractaire du four.

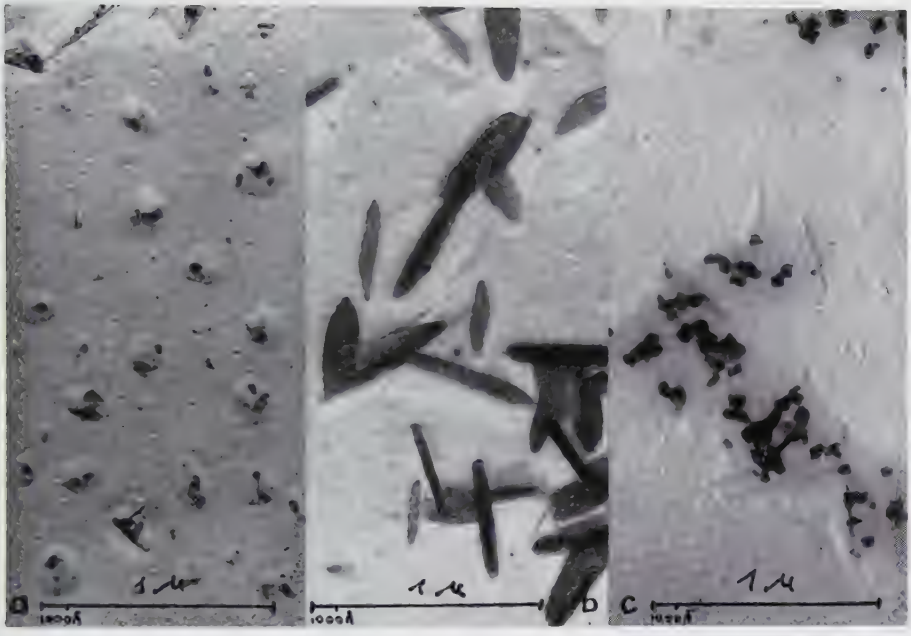


FIG. 4. — Surface brute de verre sodicocalcique : cavités contenant des cristaux de différentes formes. × 30 000.

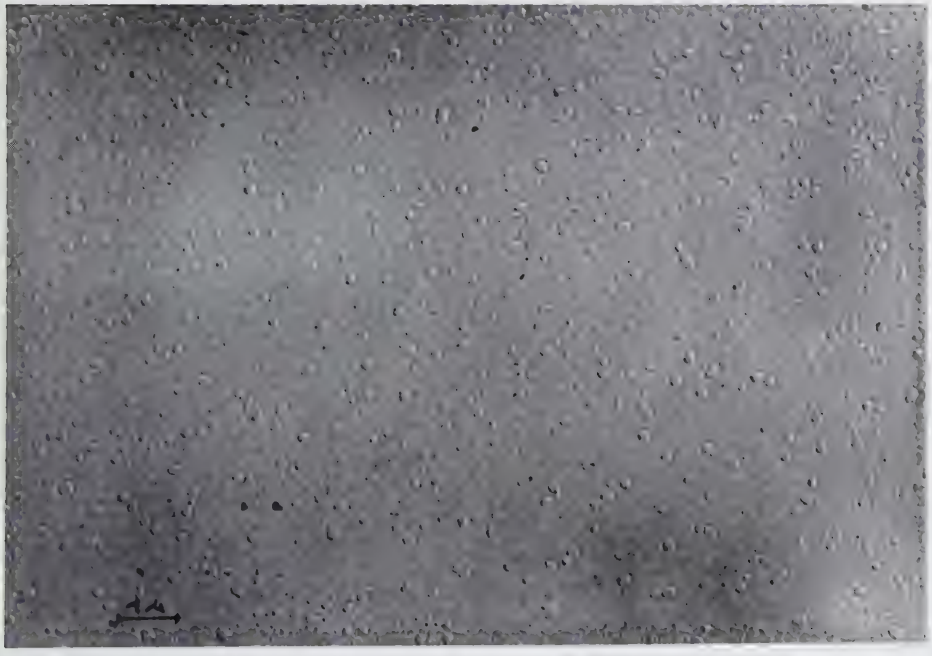


FIG. 5. — Surface brute de verre sodicocalcique fraîchement recuit. × 7 500

Si nous avons soin de répliquer ces surfaces aussitôt après la sortie du four, nous rencontrons alors deux aspects bien typiques caractérisant la surface des verres fraîchement recuits :

1° soit une surface libre de toute texture au grossissement et au pouvoir séparateur auquel nous nous sommes limité (25 Å) ;

2° soit un fond uni, parsemé de trous dont la dimension varie de 1 000 à 4 000 Å.

Ces microtrous ont une forme en majorité arrondie ; d'autres, plus grands, ont une forme qui nous fait supposer qu'ils étaient occupés par des cristaux qui se sont évaporés lors du recuit (fig. 5).

Les produits extraits de la réplique sont extrêmement rares.

Si de telles surfaces sont alors laissées pendant plusieurs jours en contact avec l'atmosphère, elles se recouvrent à nouveau de fins cristaux dus à leur réaction avec l'atmosphère ; au cours des expériences qui vont suivre nous nous efforcerons donc de travailler sur des surfaces de verre fraîchement recuit, répliquées dans un délai très rapide.

CHAPITRE III

LA RAYURE

Ayant constaté l'absence de texture visible dans la surface du verre fraîchement recuit, nous avons essayé de mettre en évidence les hétérogénéités de la masse par des essais de rayures.

Nous avons pensé qu'en utilisant des pointes de composition différente nous observerions, au cours de la rayure, un comportement différent dû aux réactions chimiques possibles avec le verre.

Les premières rayures ont été faites sur des disques de verre recuit, de 200 mm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur, à l'aide d'une machine construite au laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Strasbourg.

Technique.

Description de la première machine à rayer le verre. — Un disque *d* de verre est fixé sur un plateau horizontal de lapidaire *l*, entraîné par un moteur *m* à réducteur. La pointe *p*, rayeuse, est fixée sur un écrou *e*, entraîné par une vis horizontale *v*, dont la rotation est solidaire de celle du lapidaire.

Ce dispositif (fig. 6) emprunté à une machine pour enregistrement du son, permet d'obtenir des rayures en spirales dont le pas est de 0,3 mm. La vitesse linéaire de déplacement du disque par rapport à la pointe est d'environ 1 à 3 cm/s. La pression exercée sur la pointe se fait par addition de poids. Les pointes utilisées, de forme conique (120°), sont obtenues par usure sur disques abrasifs de cristaux de diamant, de corindon, de zircon, de quartz et de cassitérite. Des essais ont été faits avec un cristal de quartz taillé en biseau obtenu par l'intersection de deux cônes.

Avant la rayure, la pointe est juste réglée à la pression que nous appellerons pression 0, c'est-à-dire en contact avec la surface à rayer ; nous utilisons pour cela un papier dont l'épaisseur est de 0,01 mm, que nous glissons entre la pointe et la surface du verre ; le réglage est réalisé lorsque le papier résiste à une traction sans cependant se déchirer.

On ajoute alors des poids variant de 5 à 80 g, ce qui correspond, sur la surface de contact de la pointe, à une pression moyenne de l'ordre de 2 000

à 10 000 kg/cm² ; mais par suite des irrégularités de la surface, des pressions bien supérieures sont certainement réalisées localement.

Nous rappelons que la dureté du verre est d'environ 6 dans l'échelle de Mohs ; celles des pointes utilisées sont de 10 pour le diamant (C) ; 9 pour le corindon (Al_2O_3) ; 8 pour la topaze (Al_2FeSiO_4) ; 7,5 pour le zircon ($ZrSiO_4$) ; 7 pour le quartz (SiO_2) ; entre 7 et 6 pour la cassitérite (SnO_2).

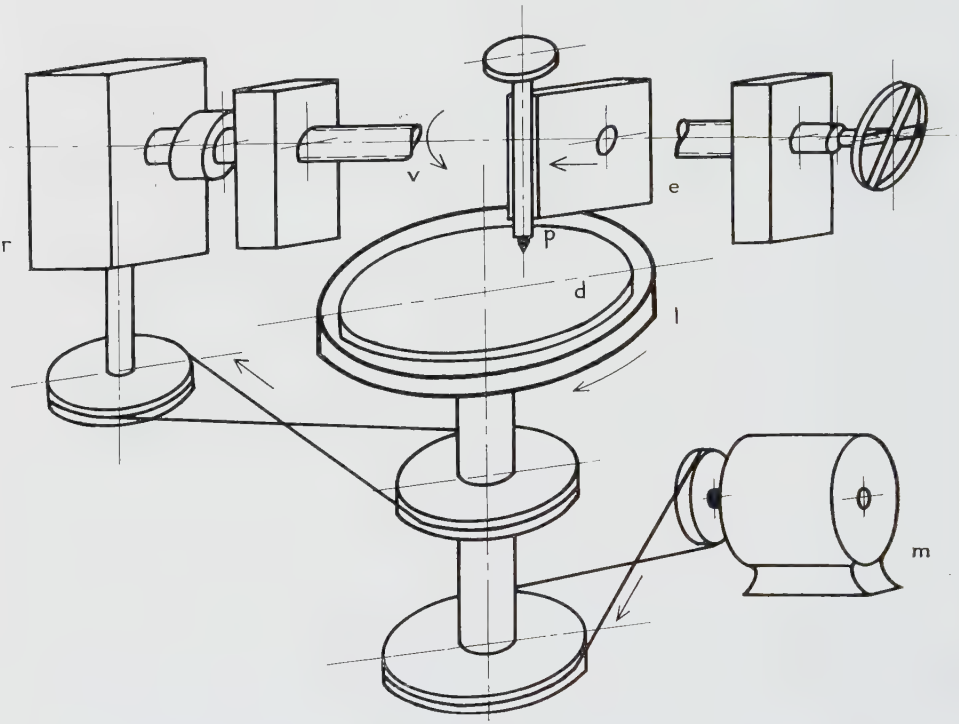


Fig. 6. — Première machine à rayer.

Ces pointes sont flambées avant leur emploi dans le but de détruire toutes substances organiques susceptibles d'en modifier l'adhérence à la surface du verre.

Description de la deuxième machine à rayer le verre. — Une deuxième machine a été conçue afin de pouvoir fonctionner dans une cloche à vide (fig. 7).

Dans cette machine, le verre reste fixe; la pointe *p*, solidaire d'un écrou *e*, est entraînée par la rotation d'une vis *v*.

Afin de pouvoir faire à la surface du verre plusieurs rayures parallèles, il est nécessaire de relever et d'abaisser la pointe à volonté. A cet effet un électro-aimant avait été prévu, il entraînait le mouvement vertical de la barrette *b*.

Un moteur électrique, placé à l'extérieur, provoque la rotation par l'intermédiaire d'un passage étanche de la vis *v*. Sur l'écrou *e* sont fixées deux

lames ressorts *l* ; à leur extrémité se trouve le porte-pointe *p* avec un dispositif de réglage de la pointe. De l'autre côté de *e*, une barre rigide porte un téton hémisphérique qui vient appuyer sur la face inférieure de la barrette. Pour faire une rayure, l'électro-aimant est excité, ce qui relève la barrette et abaisse la pointe. Une rampe oblique assure un contact progressif de la pointe avec le verre. A l'autre extrémité une rampe symétrique provoque le relevage de la pointe en fin de course. Un contact électrique arrête alors le moteur.

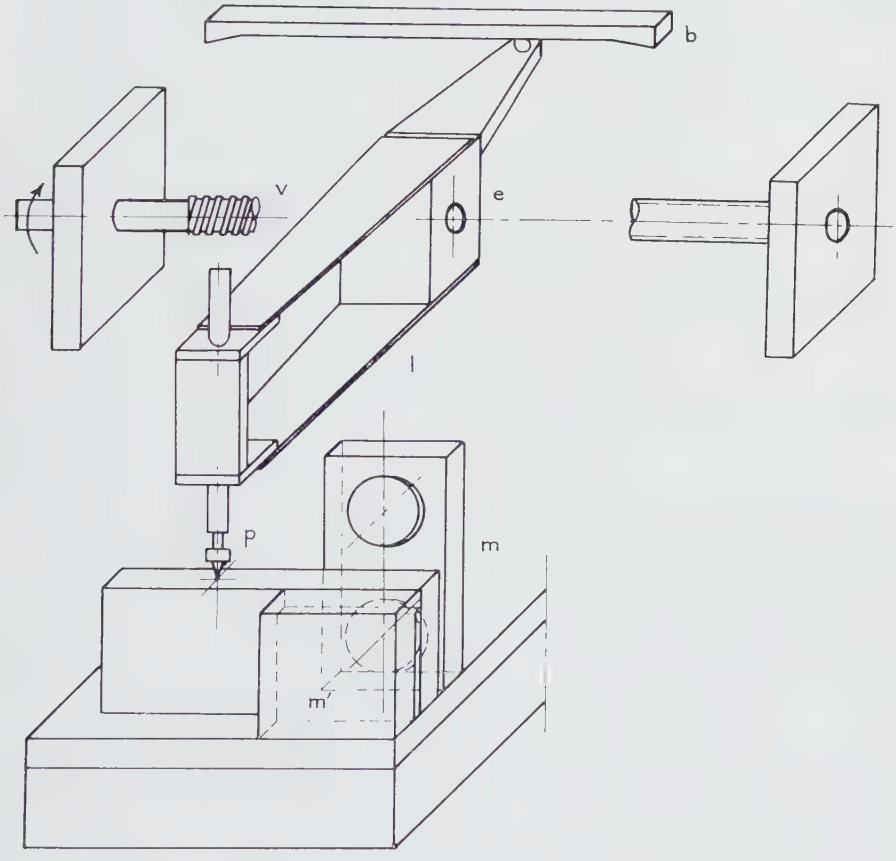


FIG. 7. — Deuxième machine à rayer.

Il est difficile d'assurer dans le vide le refroidissement de l'électro-aimant lors du passage du courant. Un dégazage se produisait alors qui élevait la pression dans la cloche jusqu'à 0,1 mm Hg. Nous avons ultérieurement remplacé l'électro-aimant par un crochet manipulé de l'extérieur à l'aide d'une tige traversant le couvercle de la cloche à vide, l'étanchéité étant assurée par un joint WILSON. Cette même tige nous sert aussi pour placer les charges sur le porte-pointe.

Nos premières expériences ont été faites avec des plaquettes de verre sodicocalcique portées sur un chariot commandé de l'extérieur, par une vis horizontale orientée à 90° de la vis v.

Par la suite les rayures ont été faites sur une surface de verre fracturé dans la cloche même. C'est le montage représenté sur la figure 34. On trouvera au chapitre VI la description de la technique utilisée.

Morphologie de la rayure du verre sodicocalcique recuit rayé par des pointes coniques de différents cristaux. — L'observation à la loupe binoculaire ou au microscope optique des surfaces de verre sodicocalcique recuit, rayées avec des pointes coniques de cristaux, nous montre, comme nous nous y attendions, que la charge nécessaire est inversement proportionnelle à la dureté de la pointe.

Pour obtenir au microscope électronique des rayures ayant le même aspect morphologique, nous devons appliquer pour le diamant une charge de 5 g, pour le corindon et le quartz une charge de 20 g, pour le zircon une charge de 30 g et pour la cassitérite une charge de 50 g.

Rayures plastiques. — Les rayures à faibles pressions sont à peine visibles au microscope optique ; au microscope électronique, elles se présentent telles que KLEMM W. et SMEKALL A. [19] les ont décrites les premiers, comme des rayures que nous appellerons « rayures plastiques » (fig. 8 et 9).

En effet le sillon rectiligne, plus ou moins large selon la forme et la perfection de la pointe, n'est obtenu que par déformation plastique du verre refoulé au passage de la pointe. C'est l'aspect classique du fluage.

Si alors la pointe usée a plusieurs points de contact avec la surface, chaque point donne naissance à un sillon.

Si nous poursuivons l'exploration de nos rayures à des grossissements plus élevés, nous voyons sur des surfaces de verre recuit parsemé de microtrous tous les stades de leur déformation plastique jusqu'à leur disparition complète sous le passage de la pointe (fig. 8).

Avec tous les cristaux utilisés nous avons obtenu des rayures plastiques.

Rayures en éclats. — En augmentant graduellement la pression exercée sur la pointe, l'aspect précédent fait place à la *rayure en éclats.*

Si la pointe est parfaitement conique, le centre de la rayure est très perturbé et renferme de nombreux copeaux de verre opaques aux électrons, de formes très diverses, mais toujours allongés transversalement par rapport au mouvement de la pointe. Les angles des copeaux, souvent aigus à leurs extrémités, sont dus à un phénomène mécanique s'approchant de la fracture (fig. 10). Une large zone de fluage du premier type borde le sillon central. Cette rayure est nettement visible au microscope optique, les débris de verre diffractant la lumière dans toutes les directions.

L'authenticité de la formation des copeaux a été contrôlée en faisant une seconde réplique de la surface de la rayure déjà répliquée une première fois ;

nous avons pu observer alors l'aspect flué et labouré de la rayure, mais les cavités entourant les copeaux étaient vides, nettement formées, conservant encore l'empreinte des copeaux arrachés lors de la première réplique (fig. 11).

Dans les rayures en éclats, si nous avons la chance de trouver une cavité gardant l'empreinte du copeau, mais ne contenant pas celui-ci, nous apercevons dans le fond, aux forts grossissements du microscope électronique, une couche mince de verre flué ayant une structure en trous de mite ; elle forme souvent des filaments qui correspondent sans doute à des étirements plastiques produits au cours de l'arrachement du copeau (fig. 12).

Si nous continuons avec la même pression, la rayure a tendance à devenir de plus en plus plastique et nous retrouvons l'aspect du premier type ; ceci s'explique fort bien par l'usure de la pointe. Si, au contraire, nous augmentons la pression, les sillons labourés contenant les copeaux deviennent de plus en plus larges, nous ne rayons plus avec une pointe mais avec une surface plane, pouvant atteindre un diamètre de 70 μ ; des zones de fluage existent au sein de ce bouleversement (fig. 13).

Nous rencontrons là un des facteurs déterminant le mécanisme de la rayure : *la pression*, dont l'importance déjà signalée par Bowden F. P. et ses collaborateurs [20], a été confirmée par Marx Th., Klemm W. et Smekall A. [21] au microscope électronique.

Il est difficile de préciser si les déformations plastiques observées sont dues à l'effet de la pression, ou s'il faut faire intervenir l'élévation de la température due au frottement.

Il est raisonnable de supposer que c'est la réunion de ces deux facteurs, pression et température élevées, qui sont responsables des aspects observés,

Nous n'avons pas mesuré l'élévation de température réalisée, mais Madelung E. cité par Salmang H. [22] calcule pour une charge de 400 g et une pointe de 20 μ une température de 600° C. De Michelis [23] annonce, sans autre précision, une température de 500° C lors de la rayure du verre avec un dièdre de diamant.

Quant à la pression, d'après Smekall A. [24], celle nécessaire pour provoquer la rupture ou la déformation de forces de liaisons chimiques doit être de l'ordre de 100 000 kg/cm² ou de 1 g/μ^2 ; il calcule qu'elle paraît être réalisable si la charge agit sur une très petite surface. C'est le cas de nos rayures.

Périodicité des rayures en éclats. — Toutes les rayures en éclats présentent une structure périodique. La longueur d'onde est d'environ 2 μ. La vitesse linéaire du disque étant de 1 à 3 cm/s dans les régions rayées, la fréquence varie de 5 000 à 15 000 vibrations par seconde. Elle est donc souvent comprise dans les fréquences audibles. Il nous arrivait fréquemment, en effet, d'entendre chanter la pointe au cours de la rayure.

Lorsque les vibrations de la pointe atteignent une amplitude intense, l'adhérence entre cette pointe et la surface du verre varie périodiquement.

Il en résulte un fripage de la surface du verre accompagné de fissures en chevrons dont la pointe est dirigée dans le sens de la marche (fig. 14 et 15).

Morphologie de la rayure du verre sodicocalcique recuit rayé avec un cristal taillé selon l'intersection de deux cônes. — Il est difficile d'obtenir des pointes coniques ayant une bonne définition géométrique dans la partie en contact avec le verre. Pour trouver une meilleure solution nous avons fait une série d'essais avec un cristal de quartz taillé suivant deux cônes à axes parallèles (fig. 16). La ligne d'insersection des deux cônes constitue un biseau qui nous a servi à rayer ; on obtient ainsi une surface de contact avec le verre plus étroite, mais plus allongée qu'avec des pointes coniques.

Nous avons alors un aspect tout à fait typique de la rayure ; un sillon qui, comme dans le cas des pointes coniques, tend à s'élargir en fonction de la pression et de l'usure de la pointe. La surface de ce sillon est finement labourée et contient de très minces copeaux filiformes (fig. 17). Ces copeaux de verre flué, par suite de leur plasticité, se vrillent et peuvent même s'enrouler l'un sur l'autre (fig. 18), Très rarement nous trouvons des copeaux laminés dont l'aspect en trous de mite rappelle celui de verre flué garnissant les cavités des copeaux obtenus avec les pointes coniques.

Ces copeaux ne sont pas concentrés dans un sillon unique, mais répartis irrégulièrement sur toute la largeur de la rayure ; formés sous le bord d'attaque du biseau, ils s'enroulent sous la partie postérieure de celui-ci.

Cet exemple confirme la déformation plastique du verre au cours de la rayure.

Morphologie de la rayure du verre sodicocalcique recuit rayé avec des pointes cristallines naturelles. — Nous avons choisi des pointes naturelles de cassitérite qui se prêtent fort bien à la rayure du verre. Les cristaux sont sélectionnés de manière que l'intersection de trois arêtes forme une pointe correcte et que la forme générale du cristal permette son montage soit par sertissage, soit par collage dans un mandrin.

Rayure dans l'air. — Lorsque la pression exercée sur la pointe est très faible, nous obtenons des rayures plastiques comme dans le cas des pointes coniques.

Lorsque l'effort exercé est de l'ordre de 40 g, la morphologie de la rayure dépend de la forme de la pointe et de l'orientation de ses arêtes et de ses faces dans le sillon.

Dans une de nos séries d'expériences, la pointe est formée par l'intersection des faces (100) (010) avec la face (111), l'arête [001] étant dirigée vers l'arrière. Ces cristaux de cassitérite proviennent de Breitenbrunn près de Schwarzenberg (Saxe) ou de Zinnwald (Bohême).

Nous avons obtenu alors des rayures nettement dissymétriques, la direction de la rayure n'étant probablement pas exactement contenue dans le miroir (110). Un sillon central plastique est limité d'un côté par une bordure

finement ondulée, sans copeau et composée de fentes et de verre flué ; l'autre côté où les ondulations ont une période 5 fois plus grande, contient des copeaux (fig. 19).

Sur le côté intérieur ces copeaux ont souvent une base rectiligne (copeaux en pavés). Ils ont été probablement arrachés par une des arêtes obliques de la pointe.

Pour faciliter l'interprétation de ces images, nous avons fait, comme dans le cas des rayures de pointes coniques, une seconde réplique après la première, dans le but de ne garder que l'empreinte du sillon sans les produits d'extraction. Nous constatons alors, que lors du passage de la pointe, les copeaux sont formés par fracture, puis refoulés vers l'extérieur du sillon. Les cavités ayant contenu les copeaux montrent des traces de déformation plastique. Sur la figure 20 nous pouvons très bien voir la limite entre la fracture et la déformation plastique : le bord extérieur de la cavité forme un mamelon souvent assez important, le bord interne présente parfois une cassure nette (cas des copeaux en pavés). Dans le bord du sillon où nous ne trouvons pas de copeaux, nous observons que les vibrations ont donné naissance parfois à des microfentes, souvent à des refoulements plastiques périodiques, dont la longueur d'onde est d'environ 1 000 Å.

Si la pointe est aiguë (cristaux en aiguilles de Cornouailles), nous obtenons des rayures dont le centre est constitué d'un sillon rectiligne contenant de nombreux copeaux, bordé de part et d'autre de sillons plastiques (fig. 21). Les bords de la rayure sont alors, l'un plastique et mal défini, l'autre plastique et parfaitement droit : dans ce cas, c'est à l'extrémité de la pointe que l'adhérence est maximale ; un régime vibratoire s'amorce dans le bord du sillon au préalable parfaitement rectiligne. Les vibrations sont à longue période et irrégulières (fig. 22).

Rayures sous vide de la surface du verre fracturé sous vide. — Pour mieux définir l'état de la surface sur laquelle est faite la rayure, nous pensons utiliser une surface de fracture. Cette surface laissée à l'air ne manque pas de se recouvrir en quelques secondes d'une couche de gaz adsorbés réagissant ensuite avec la surface du verre (voir à ce sujet le chapitre II).

Pour éviter cet inconvénient, nous avons fait construire un appareil permettant de fracturer dans une cloche à vide un bloc de verre, et de rayer dans cette même cloche la surface fraîchement obtenue. Nous décrirons dans le chapitre VI la méthode utilisée pour fracturer le verre. Quant au dispositif servant à rayer, il a été décrit plus haut (fig. 7).

Après enlèvement de la moitié supérieure du bloc fracturé, la partie inférieure est serrée dans un étau non représenté sur la figure 7. La pointe rayeuse est abaissée, la rayure peut être faite. Pour pratiquer une deuxième rayure, nous desserrons l'étau et enlevons une cale mise entre le bloc de verre et la mâchoire fixe ; en resserrant l'étau, le bloc se trouve déplacé d'une distance égale à l'épaisseur de la cale.

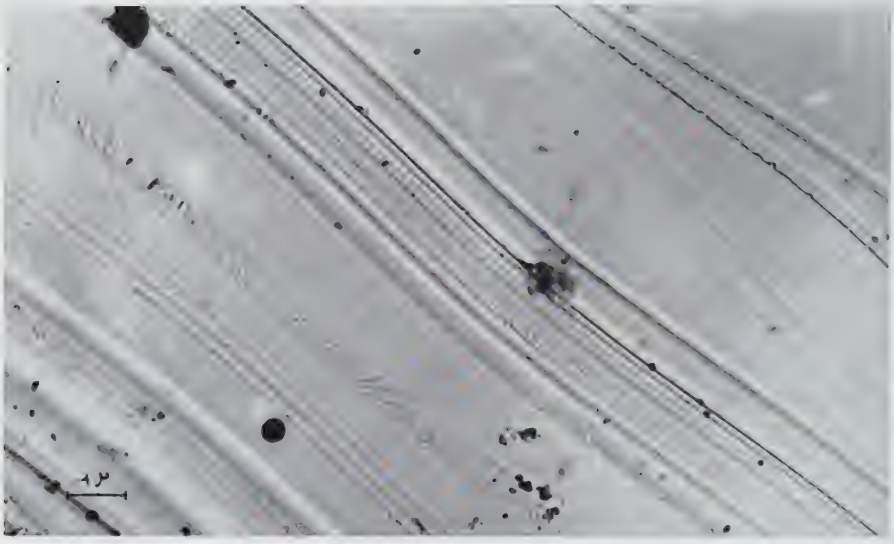


FIG. 8. — Rayure plastique ondulée
faite avec une pointe conique de corindon mal fixée. × 7 500.

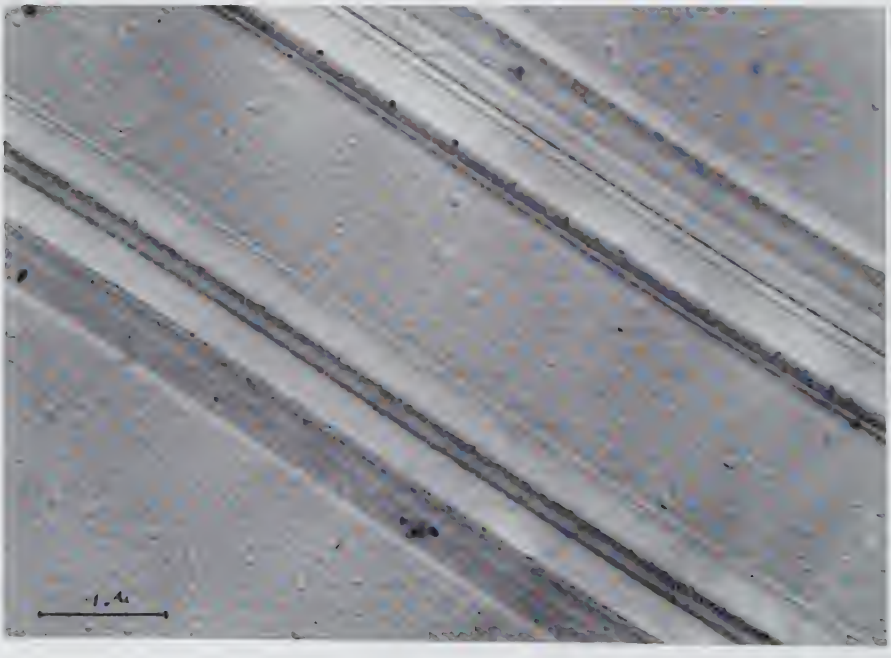


FIG. 9. — Rayure plastique faite avec une pointe conique de corindon. × 16 500.

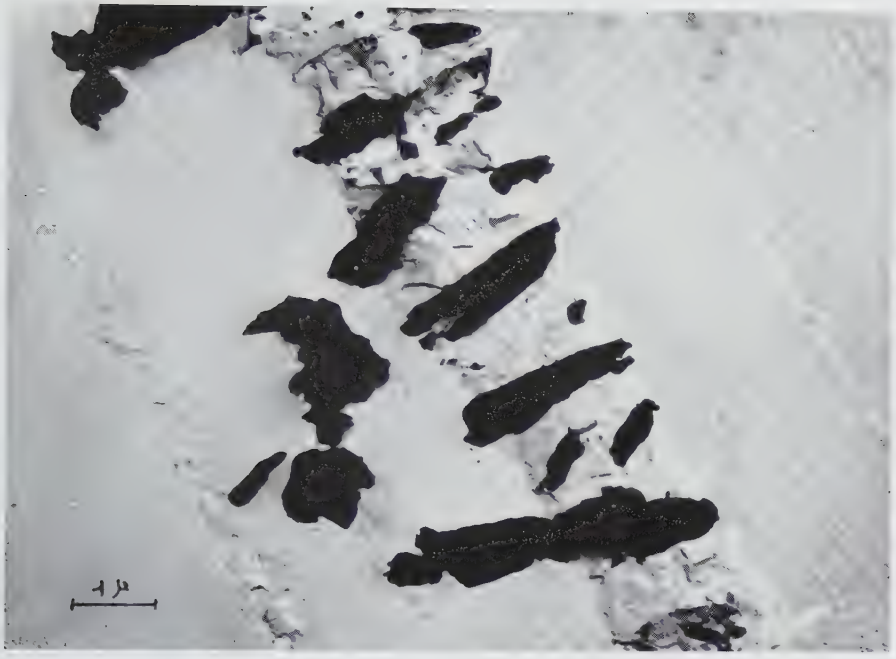


FIG. 10. — Rayure en éclats faite avec une pointe conique de zircon. × 10 500.

FIG. 11. — Rayure en éclats faite avec une pointe conique de zircon (2e réplique). × 16 500.

FIG. 12. — Filaments de verre flué dans une cavité ayant contenu le copeau. × 37 500.

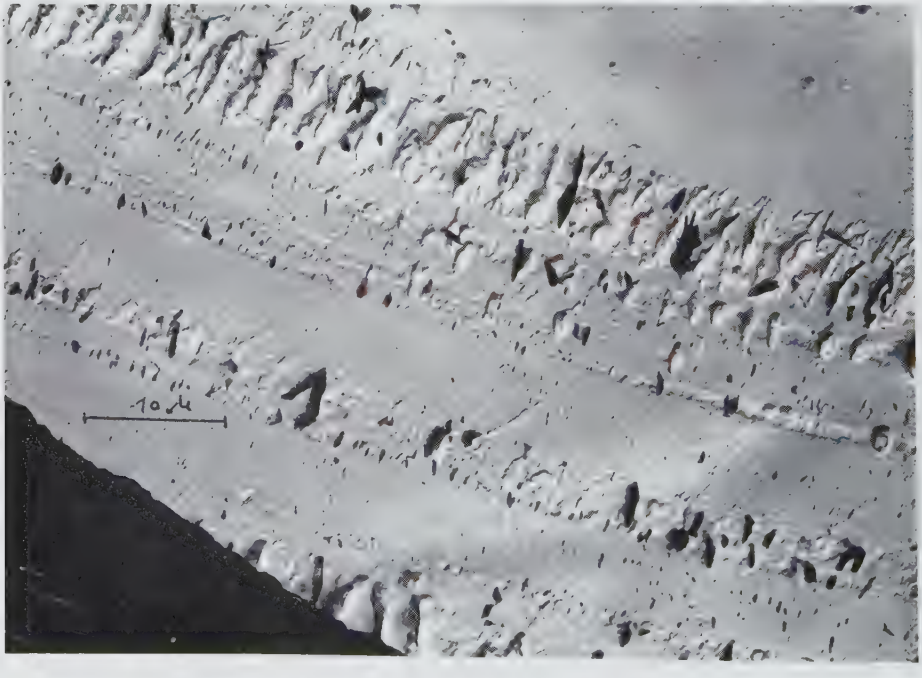


FIG. 13. — Rayure en éclats faite avec une pointe de zircon usée. × 1 875

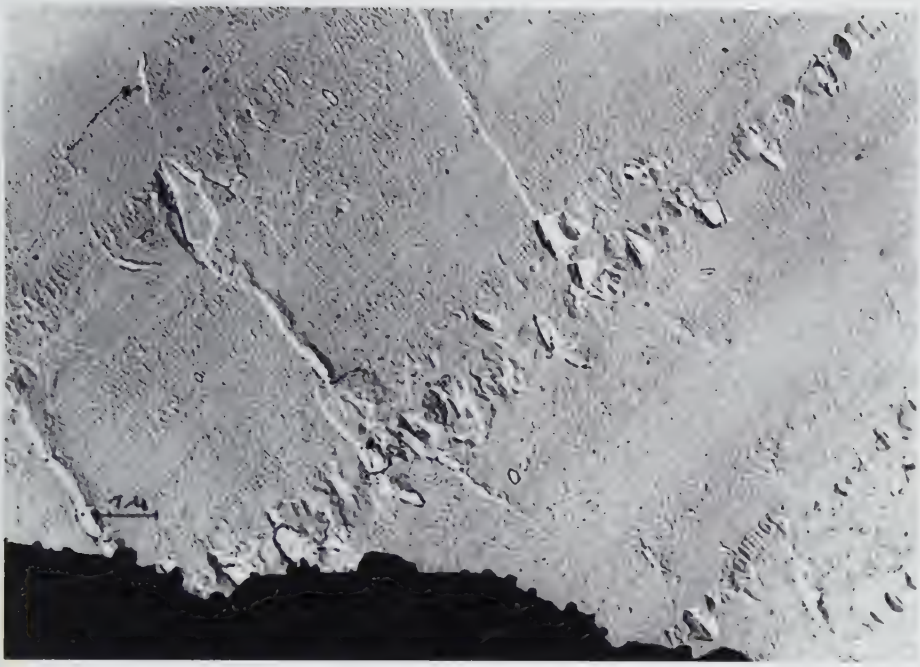


FIG. 14 — Rayure faite avec une pointe conique de zircon (2e réplique), empreintes de copeaux, fripages et fissures de la surface. × 7 500

FIG. 15 — Rayure faite avec une pointe conique de zircon (2e réplique), fissures en chevrons. × 7 500.

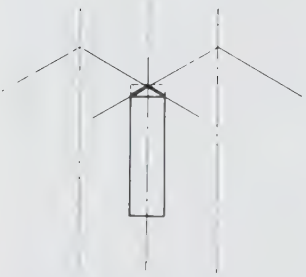


FIG. 16. — Schéma de la coupe du cristal de quartz taillé selon l'intersection de deux cônes.

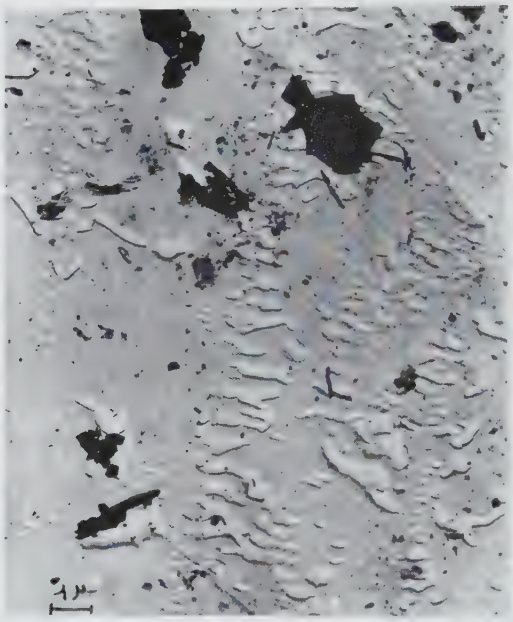


FIG. 17. — Rayure faite avec un cristal de quartz taillé selon la figure 16 : présence de copeaux filiformes et de copeaux flués. × 5 250.

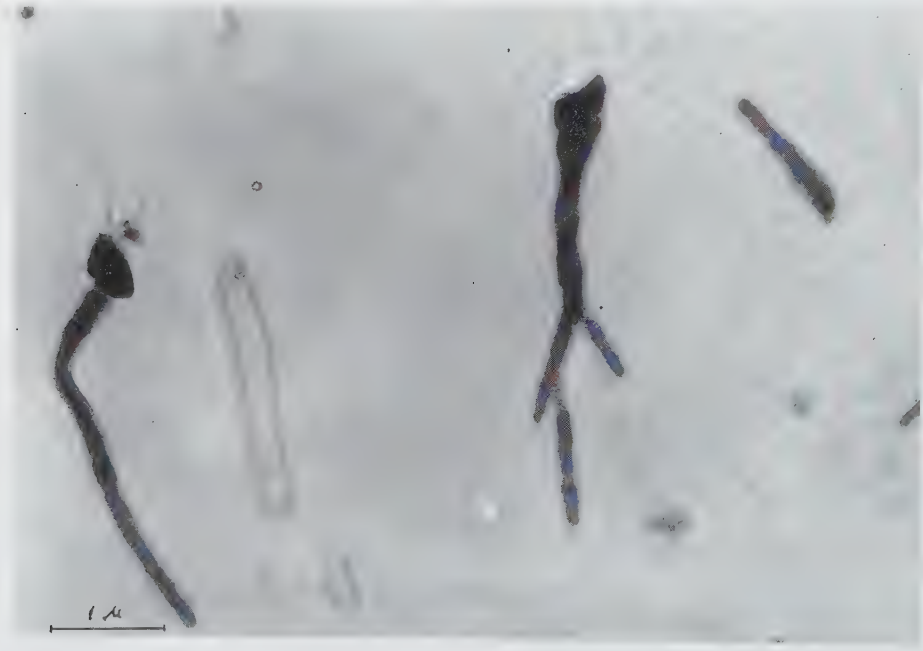


FIG. 18. — Copeaux vrillés extraits de la rayure. × 15 000.

FIG. 19. — Rayure faite avec une pointe naturelle de cassitérite : bordure contenant des copeaux, bordure vrillée, sillon central plastique. × 2 550.

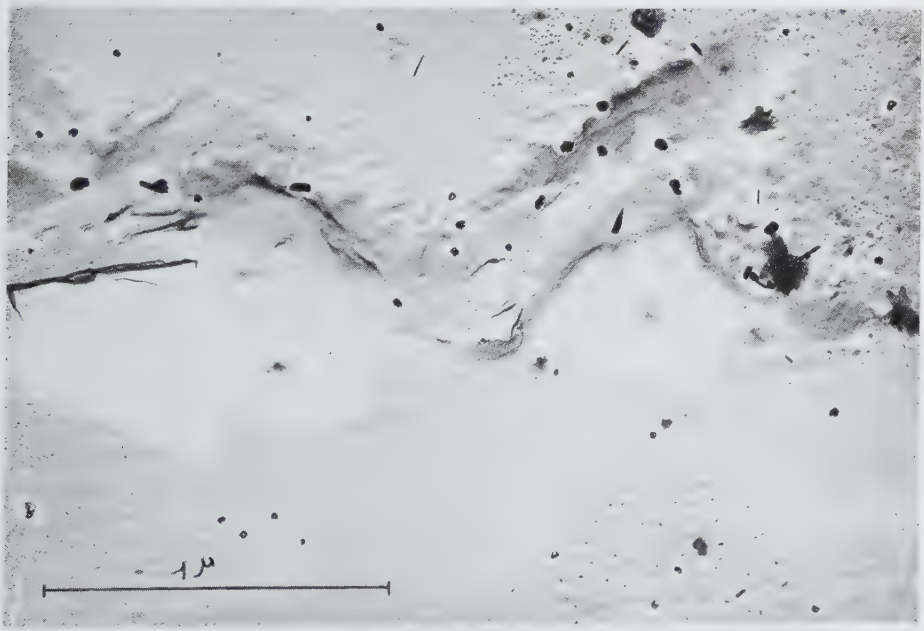


FIG. 20. — Vue partielle et agrandie d'un bord de la rayure de la figure 19 (2e réplique) : bord ayant contenu les copeaux. × 45 000.

FIG. 21. — Rayure faite avec une pointe naturelle aiguë de cassitérite : sillon central, bords plastiques. × 5 250.

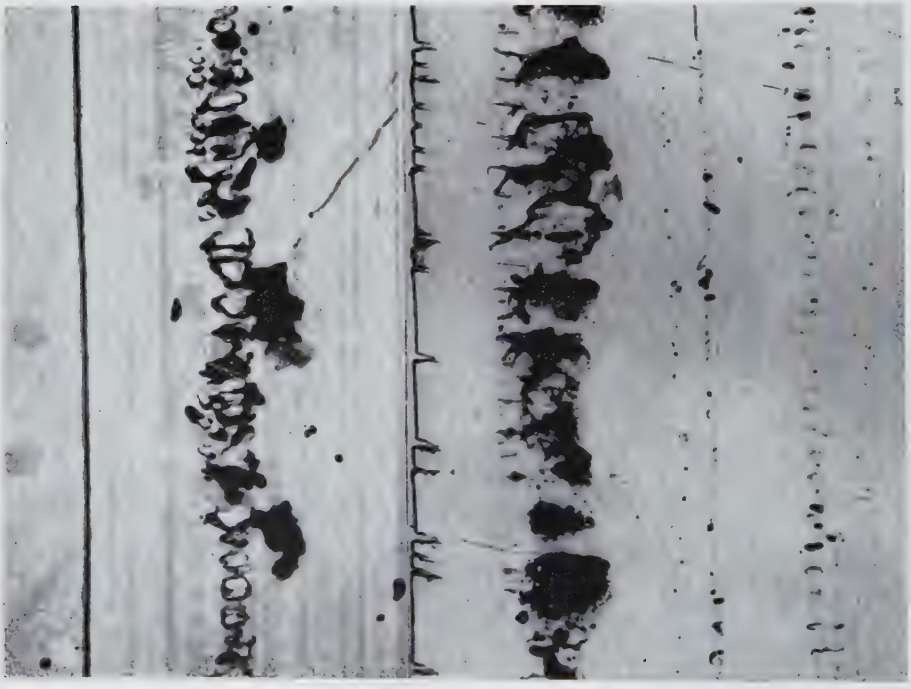


FIG. 22. — Rayures faites avec une pointe naturelle aiguë de cassitérite : copeaux dans sillon central, bord plastique, bord vibré. × 4 000.

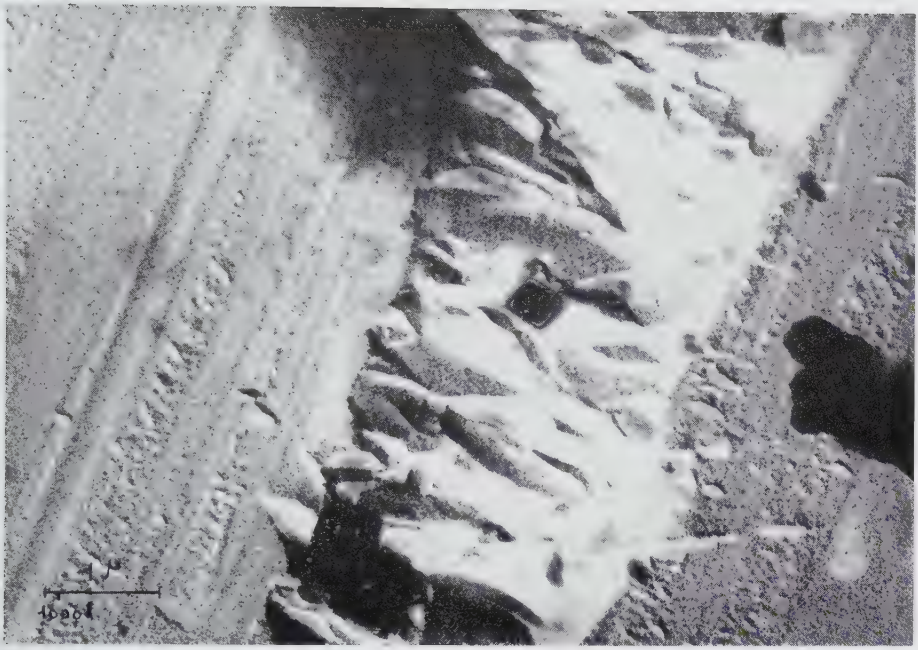


FIG. 23. — Cristaux de forme carrée trouvés dans le sillon perturbé de la rayure faite avec une pointe de cassitérite. × 15 000.

FIG. 24. — Cristaux de forme carrée trouvés dans une zone plastique de la rayure faite avec une pointe de cassitérite. × 15 000.

La morphologie de ces rayures ne diffère pas de celle des rayures faites dans l'air ; nous obtenons selon les pointes, soit des sillons plastiques bordés de copeaux et de zones vibrées, soit des sillons contenant des copeaux bordés de zones plastiques.

Nous devons cependant noter que, dans le cas des rayures pratiquées sous vide et répliquées sous vapeurs de dichloréthane, les copeaux formés sont difficilement extraits par la réplique. Ils restent fixés dans la masse du verre sans cependant y être ressoudés.

Exploration par microdiffraction électronique des rayures de verre sodicocalcique. — Les extraits de la rayure entraînés par la réplique sont soit amorphes, soit cristallisés.

Les copeaux examinés avec soin apparaissent parfaitement amorphes, les copeaux en vrille également. Les nappes de fluage tapissant le fond des cavités ayant contenu les copeaux n'ont jamais diffracté.

Ces premières constatations sont confirmées par l'observation de copeaux de verre obtenus par frottement de verre sur verre. Ces débris ne diffractent pas. Il se produit cependant à leur périphérie un léger dépôt cristallin, après une exposition prolongée sous le faisceau intense d'électrons. Ce dépôt donne des diagrammes d'anneaux. Quant aux copeaux de verre issus de la rayure, ils sont plus fins, et leur exposition, sous un faisceau d'électrons de faible intensité, n'a jamais donné lieu à la formation de dépôt cristallin comme dans le cas précédent.

Nos essais ont principalement porté sur la rayure de verre sodicocalcique par des pointes de cassitérite (SnO_2).

Parmi les extraits diffractant, nous trouvons des débris de pointe et leur identification a été confirmée par l'observation de broyage de cristaux de cassitérite. Ces débris de pointe sont relativement rares et donnent des diagrammes à symétrie binaire qui permettent de déterminer les paramètres suivants :

$$4{,}75\ \text{Å} \pm 0{,}04\ \text{Å} ;\ 2{,}64\ \text{Å} \pm 0{,}04\ \text{Å} ;$$
$$3{,}36\ \text{Å} \pm 0{,}005\ \text{Å} ;\ 3{,}18\ \text{Å} \pm 0{,}01\ \text{Å}.$$

Ces valeurs sont peu différentes de celles données par Wyckoff R. W. G. où :

$$a = b = 4{,}72\ \text{Å} ;\ c = 3{,}16\ \text{Å}\ \text{(système tétragonal)}.$$

Après ces observations préliminaires, nous procédons à une exploration systématique des produits extraits de la rayure, en utilisant un diaphragme de sélection de 10 μ, isolant 0,25 μ de la préparation.

Des microcristaux de section carrée ou rectangulaire de 2 500 à 4 000 Å de côté sont trouvés avec une certaine abondance (fig. 23 et 24). Ces microcristaux donnent des diagrammes de cristal unique, pour la plupart identiques et relativement fugaces, qui, après une irradiation aux électrons,

présentent une structure fibreuse. Leurs diagrammes présentent en général une symétrie quaternaire avec une maille de 2,80 Å ± 0,02 Å (Pl. II, fig. 3). Nous avons une seule fois trouvé une maille carrée de 3,95 Å (Pl. II, fig. 4).

Nous avons fait le rapprochement avec le stannate de calcium $CaSnO_3$. Ce dernier cristallise dans le système orthorhombique avec des paramètres :

$$a = 11{,}056 \text{ Å} ; b = 7{,}882 \text{ Å} ; c = 11{,}325 \text{ Å} ;$$

mais il admet une maille monoclinique avec :

$$a_0 = 3{,}953 \text{ Å} ; b_0 = 3{,}941 \text{ Å} ; c_0 = 3{,}952 \text{ Å} ; \beta = 91°30' ;$$

cette maille qui est pseudo-cubique donne pour les plans (110) l'espacement 2,79 Å et, au centième près, les mêmes valeurs pour les plans (101) et (011).

D'autre part, dans certaines parties des rayures, nous observons d'abondants petits cristaux qui correspondent à des zones où la pointe se décharge des produits qu'elle avait entraînés. Avec un diaphragme de sélection de 100 μ nous avons obtenu deux diagrammes d'anneaux aux valeurs reportées sur le tableau II où figurent, à titre de comparaison, les espacements donnés par le $CaSnO_3$ suivant les fiches ASTM.

Il y a donc une grande probabilité pour que la pointe de SnO_2 au cours de la rayure ait donné naissance, par réaction avec le verre sodicocalcique, à des cristaux de stannate de calcium ; on verra toutefois au chapitre VI qu'il faut faire une réserve à ce sujet (§ Microcristaux).

Tableau II.

$CaSnO_3$.

VALEURS DES FICHES ASTM	VALEURS DES DISTANCES RÉTICULAIRES CORRESPONDANT AUX ZONES DE DÉCHARGE DE LA POINTE	
	3,95 (2 taches)	3,92 (2 taches)
2,83 Å	2,82	2,82
2,78		
2,76		
2,37	2,30	2,38
2,29		
2,25		
2,18		
1,97	1,98	
1,92		
1,78	1,78	1,78
1,76		
1,74		
1,63	1,63	
1,62		
1,60		
1,47		1,48
1,41	1,41	

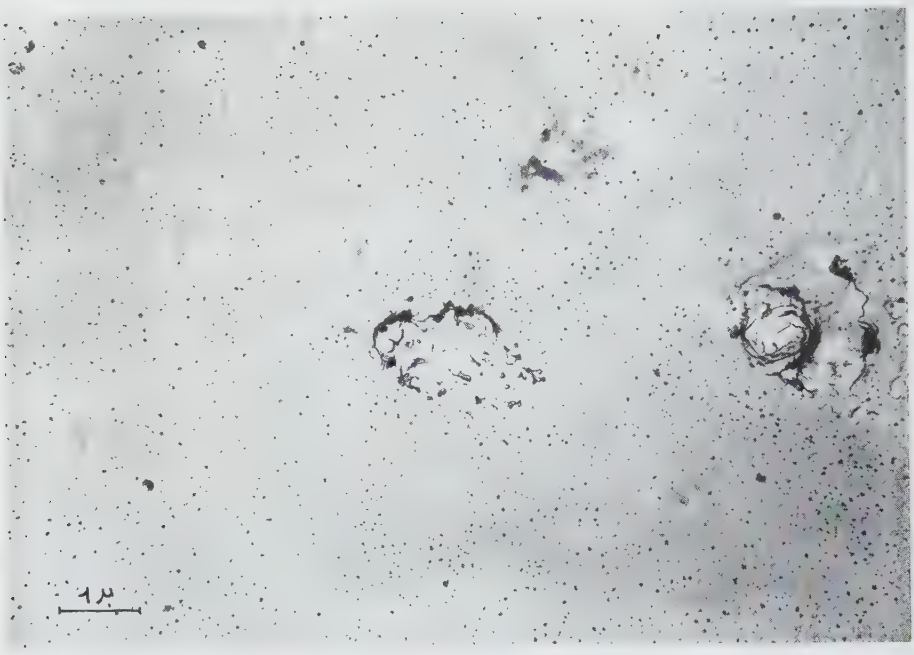


FIG. 25. – Surface brute du verre barytosodique. × 10 500.

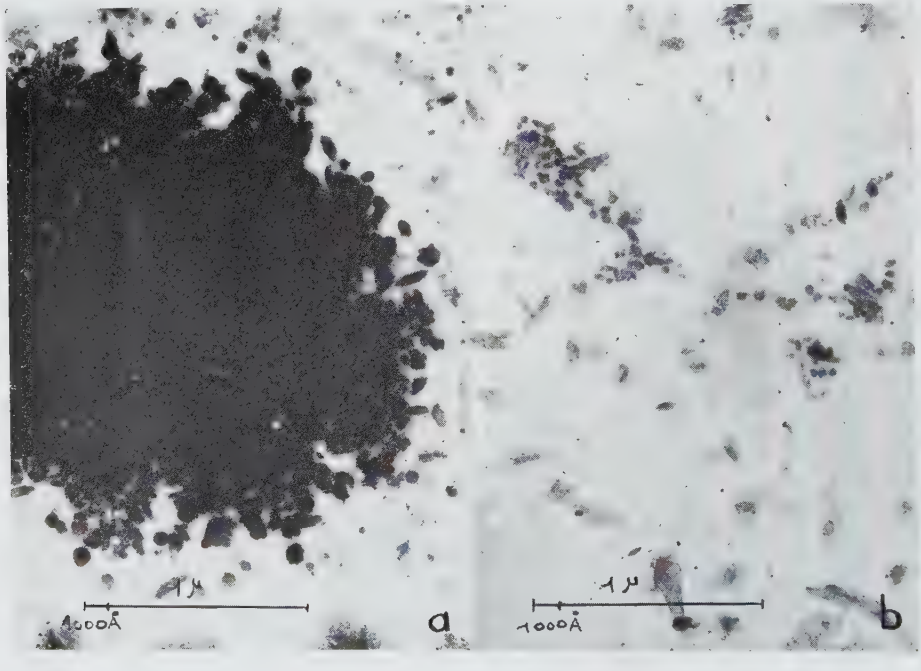


FIG. 26. — Surface brute du verre barytosodique :
a) monocristaux dans cavité ; *b*) monocristaux isolés. × 30 000.

CHAPITRE IV

MORPHOLOGIE ET STRUCTURE DE LA SURFACE D'AUTRES TYPES DE VERRE

Après avoir étudié la morphologie et la structure de la surface du verre sodicocalcique industriel et son comportement sous la rayure, pour varier nos conditions expérimentales nous avons entrepris l'étude de la surface de verres (1) de composition différente : verre barytosodique, verre plombosodique.

1° **Verre barytosodique**. — La composition de ce verre en milliatomes-grammes pour 100 g de verre est la suivante :

Si : 1 066 — B : 58 — Na : 482 — Ba : 124 — O : 2 585.

Son épaisseur est d'environ 5 mm.

Ce verre préparé en petites quantités est coulé, puis ultérieurement recuit à la température de 575° C ; sa surface externe n'est ni polie, ni traitée chimiquement, dans le but de ne pas provoquer de contaminations de la surface.

Nous avons constaté que, dans ces conditions, cette surface s'altère très rapidement au contact de l'air dans les premiers jours suivant sa fabrication.

Examinée à la loupe elle présente des cavités qui peuvent être contiguës ; au microscope électronique, les répliques révèlent l'existence de cavités du même genre mais plus petites (fig. 25).

Les cavités de grandes dimensions de l'ordre de 2 μ renferment des amas de cristaux de 500 à 1 500 Å, dont il est difficile de déterminer avec certitude la forme ; dans certains cas il semble qu'il s'agisse de prismes hexagonaux (fig. 26 *a*).

Ces cristaux se retrouvent parfois à l'état isolé à la surface du verre.

Le reste de la surface est complètement recouvert de microcavités de l'ordre de 500 Å contenant des amas de particules cristallisées (fig. 26 *b*).

(1) Ces deux types de verre ont été spécialement préparés à notre intention par le Centre de Recherches des Glaceries de Saint-Gobain.

L'examen en microdiffraction des cavités de grandes dimensions donne, en diffraction globale, des diagrammes d'anneaux avec des distances réticulaires suivantes :

3,87 — 3,49 — 3,04 — 2,82 Å
3,87 - 3,54 2,82 - 2,67 Å.

La diffraction globale des microcavités donne des diagrammes d'anneaux aux paramètres suivants (Pl. III, fig. 5). :

5,29 — 4,59 — 3,81 — 3,43 — 3,07 — 2,93 — 2,72 — 2,62 — 2,04 Å.

Certains cristaux plats, de dimensions plus importantes, donnent des diagrammes de cristal unique hexagonal, d'autres, de types différents, donnent des diagrammes de points, aux paramètres variables.

Nous représenterons dans le tableau III (p. 72) les résultats de l'exploration en microdiffraction de ces surfaces.

Dans le cas du verre au baryum, la dévitrification de la surface du verre est beaucoup plus rapide et plus nette que dans le cas du verre sodicocalcique.

Nous avons voulu voir si le phénomène de dévitrification ne se poursuivait pas dans la masse du verre. A notre demande M. Zarzycki a bien voulu l'examiner aux rayons X, au laboratoire du Centre de Recherches des Glaceries de Saint-Gobain ; il n'a constaté aucune dévitrification.

Il nous a semblé alors sans intérêt de rayer de telles surfaces, l'identification des produits de réactions du verre et de la pointe rayeuse paraissant dans ce cas beaucoup trop complexe.

2° **Verre plombosodique.** La composition de ce verre en milliatomes-grammes pour 100 g de verre est la suivante : Si : 1 016 — Na : 516 — Pb : 98 — Al : 20 — O : 2 418.

Ce verre est préparé en petites quantités, coulé et recuit à la température de 595° C ; sa surface, comme dans le cas du verre barytosodique, n'est ni polie, ni traitée chimiquement.

Les répliques révèlent la présence de cavités très irrégulières. Des cavités de plusieurs microns renferment des microcristaux. D'autre part, il existe des microcavités, dont la diffraction globale donne des diagrammes d'anneaux ayant les mêmes paramètres que ceux obtenus par la diffraction du fond de la surface du verre barytosodique.

Le tableau IV (p. 72) présente ces résultats.

La vitesse de dévitrification de la surface du verre plombosodique est du

même ordre de grandeur que celle de la surface du verre barytosodique ; certains cristaux mis en évidence, bien que non identifiés, donnent des diagrammes de cristal unique, identiques dans ces deux types de verre.

La surface du verre plombosodique non polie, non traitée, est, au même titre que celle du verre barytosodique, à rejeter pour la suite de nos expériences.

CHAPITRE V

LA FRACTURE DANS L'AIR

De manière à mieux définir l'état de surface de nos verres avant la rayure, nous avons cherché à utiliser la surface de fracture.

Description de la pince utilisée pour la fracture du verre.

Le verre est fracturé à l'aide d'une pince de verrier modifiée, pince que nous utilisons couramment pour la fabrication des couteaux de verre destinés à la microtomie (fig. 27).

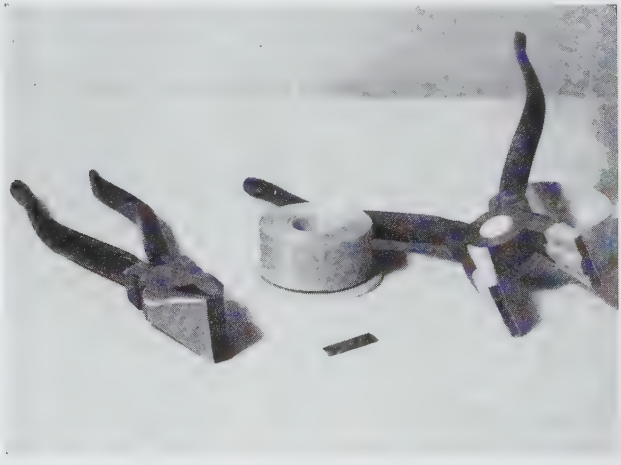


FIG. 27. — Pince à fracturer le verre.

L'une des faces de cette pince porte une lame de métal de quelques millimètres d'épaisseur et de 5 mm de largeur, qui est centrée sur toute la longueur de la face. L'autre face est plane. L'épaisseur de la lame de métal est déterminée par l'épaisseur de la plaque de verre à couper. En effet, pour que les verres se cassent bien, il faut que les deux mâchoires soient parallèles au moment du serrage.

Sur la plaque de verre à fracturer, une rayure est faite avec une roulette de verrier sur une longueur de 20 mm environ. Le verre est ensuite introduit

dans la pince et la rayure centrée sur la face plane ; par simple pression des bras de la pince, le verre se fend à une vitesse qui est fonction de la pression exercée.

Pour les premiers essais nous avons utilisé le verre sodicocalcique de composition déjà citée et d'une épaisseur de 3 mm, et nous avons pris soin de procéder à la réplique de la surface de ces verres dans les secondes suivant la fracture.

Nous cherchons ainsi à éliminer les réactions du verre avec l'atmosphère.

Morphologie et structure de la surface de fracture des verres minces.

1° *Verre sodicocalcique industriel de 3 mm.* — Nous trouvons, à la surface de fracture de ces verres, des zones très localisées contenant des bandes ou lits de cristaux ; ces lits, disposés parallèlement à une distance de l'ordre de 3 μ, sont formés de paquets de cristaux minces et plutôt plats, très sensibles aux électrons ; leurs arêtes semblent émoussées. A l'intérieur de ces lits les cristaux ne sont pas orientés. Leurs dimensions sont de l'ordre de 2 500 à 10 000 Å (fig. 28).

A des grossissements plus élevés, entre ces cristaux plats, nous apercevons des petites bandes parallèles et très minces de 25 Å de largeur, que nous pouvons interpréter comme des coupes transversales de ces cristaux plats (fig. 29). Ceux-ci sont très abondants et leur diffraction localisée donne des diagrammes d'anneaux correspondant aux distances réticulaires suivantes : 3,56 — 2,82 — 1,77 Å.

La taille de ces cristaux et leur sensibilité aux électrons ne nous ont pas permis d'obtenir des diagrammes de monocristaux.

Un autre cliché de diffraction globale pris dans une autre région donne des diagrammes d'anneaux aux valeurs suivantes (Pl. III, fig. 6) :

3,97 — 3,62 — 2,66 — 1,81 Å.

Sur le verre ainsi fracturé nous avons fait de nouvelles fractures, parallèles cette fois-ci à la surface initiale ; leurs répliques ne nous montrent plus d'alignements réguliers des paquets de cristaux, qui sont alors répartis au hasard (fig. 30).

Leur diffraction globale sous cette orientation donne des diagrammes d'anneaux aux valeurs suivantes (Pl. III, fig. 7) :

3,92 — 3,57 — 2,85 — 2,68 Å.

Ces nombres ne sont pas identiques à ceux obtenus pour une orientation perpendiculaire. Il faudrait donc supposer que, contrairement aux apparences, les cristaux examinés présentent une orientation privilégiée dans les lits.

En dehors de ces régions nous trouvons répartis irrégulièrement des cristaux en feuillets donnant des diagrammes hexagonaux et des cristaux d'autres types donnant des diagrammes quadratiques (fig. 31).

Nous rencontrons également des régions riches en cristaux diffractant abondamment et donnant des diagrammes d'anneaux aux valeurs suivanvantes : 2,13 — 1,23 — 1,05 Å.

L'ensemble des résultats de la microdiffraction de la surface de fracture du verre sodicocalcique est contenu dans le tableau V (p. 72).

2° ***Verre barytosodique de 5 mm.*** — Au microscope électronique la surface de fracture du verre au baryum renferme d'importantes formations organisées de microcristaux semblant croître autour d'un point central, opaque aux électrons (fig. 32). Ces formations ont un diamètre variant de 1,5 à 7 μ. Leur observation en fond noir confirme leur nature cristalline ; leur diffraction électronique donne des diagrammes d'anneaux aux paramètres suivants, avec un diaphragme de 100 μ (Pl. IV, fig. 8) :
4,57 — 3,72 — 3,25 — 2,58 — 2,27 — 2,15 — 2,04 — 1,96 — 1,67 — 1,52 Å ;
avec un diaphragme de 10 μ :

3,72 — 3,26 — 2,65 ; 2,15 — 2,06 — 1,96 Å.

Suivant la manière dont ces amas sont coupés par la fracture, nous obtenons différents aspects dans la disposition des microcristaux. Elle peut se faire à partir d'un à trois points ayant une grande opacité aux électrons.

Nous ne trouvons ces formations que dans des zones bien délimitées de la surface de fracture, disposées soit sans ordre, soit en bandes rectilignes (fig. 33).

Jamais nous n'avons trouvé de formation isolée.

Au voisinage de ces amas existent de très petits cristaux isolés de 700 Å de longueur, sur 70 Å de largeur. Ils semblent provenir de la désintégration de ces formations lors de l'arrachement de la réplique.

En dehors des amas nous trouvons aussi des grains qui, par suite de leur opacité aux électrons, ne donnent pas de diagrammes de diffraction ; ils ressemblent aux grains opaques que nous trouvons à l'intérieur des amas.

Si nous prospectons la réplique en dehors des régions contenant ces amas, nous rencontrons des cristaux plats, soit isolés, soit relativement abondants dans certains cas, ayant une structure en lamelles et donnant en microdiffraction des diagrammes hexagonaux. L'ensemble des résultats en microdiffraction électronique de la surface du verre au baryum borosilicaté est contenu dans le tableau VI (p. 73).

Il est vraisemblable que les amas observés correspondent à une dévitrification progressant autour d'un centre en donnant un sphérolite. La figure 32 se rapproche de celle donnée par Stuart H. A., relative à la cristallisation dans le nylon [25].

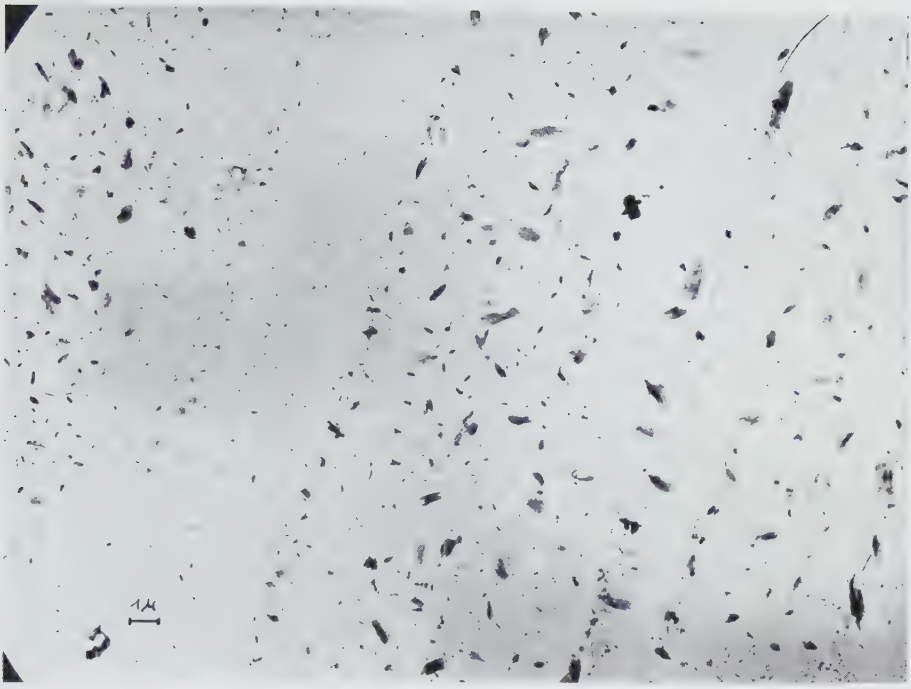


FIG. 28. — Surface de fracture dans l'air de verre sodicocalcique mince (3 mm), fracturé perpendiculairement à la surface : bandes de cristallisation. × 3 750.

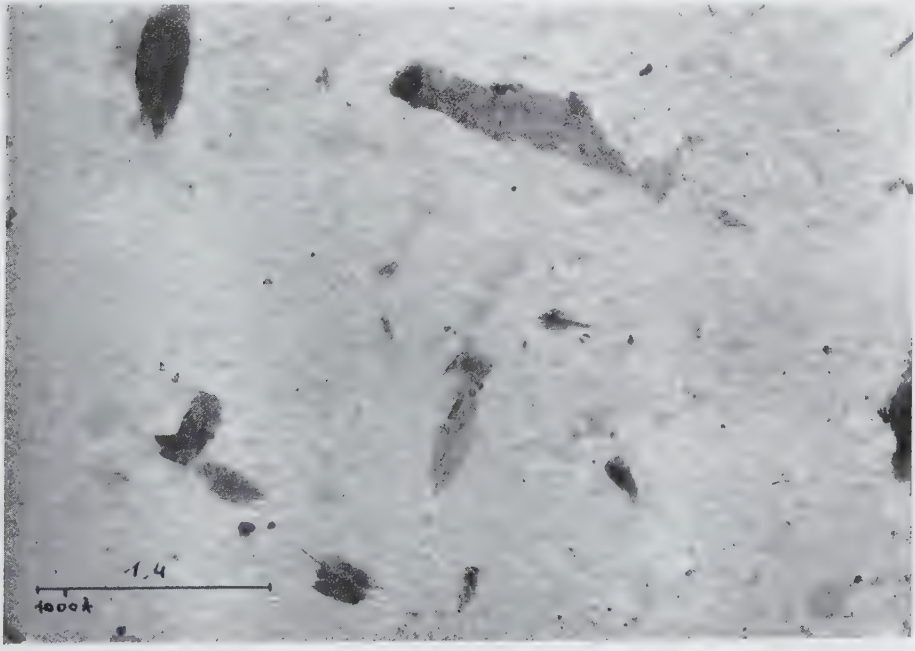


FIG. 29. — Vue partielle et agrandie, d'une zone voisine de la figure 28. Les cristaux semblent coupés transversalement. × 30 000.

FIG. 30. — Surface de fracture dans l'air de verre sodicocalcique mince (3 mm), fracturé parallèlement à la surface : les amas cristallins ne sont pas orientés. × 10 500.

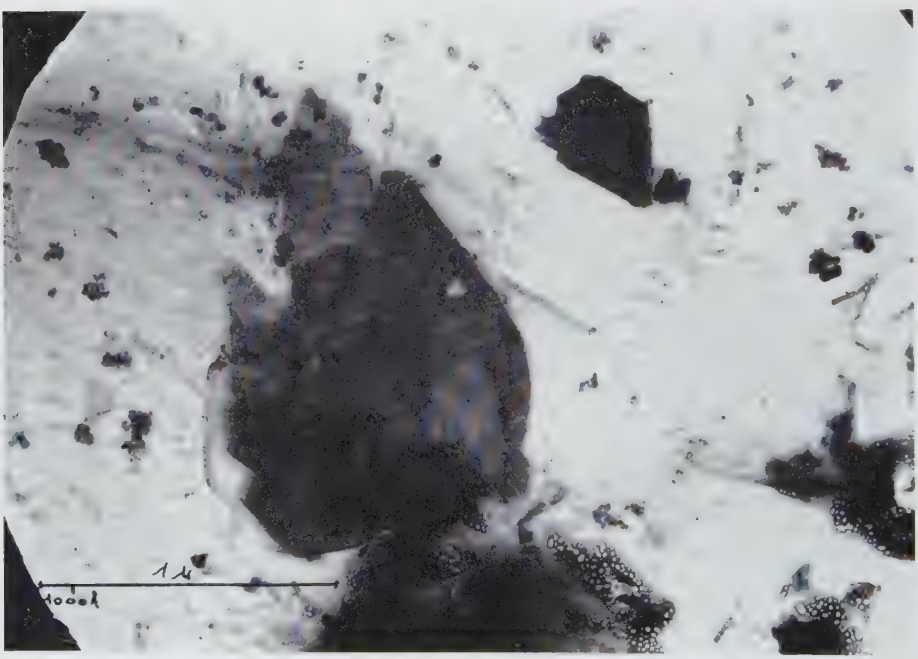


FIG. 31. — Surface de fracture dans l'air de verre sodicocalcique mince (3 mm) ; cristaux en feuillets. × 39 000.

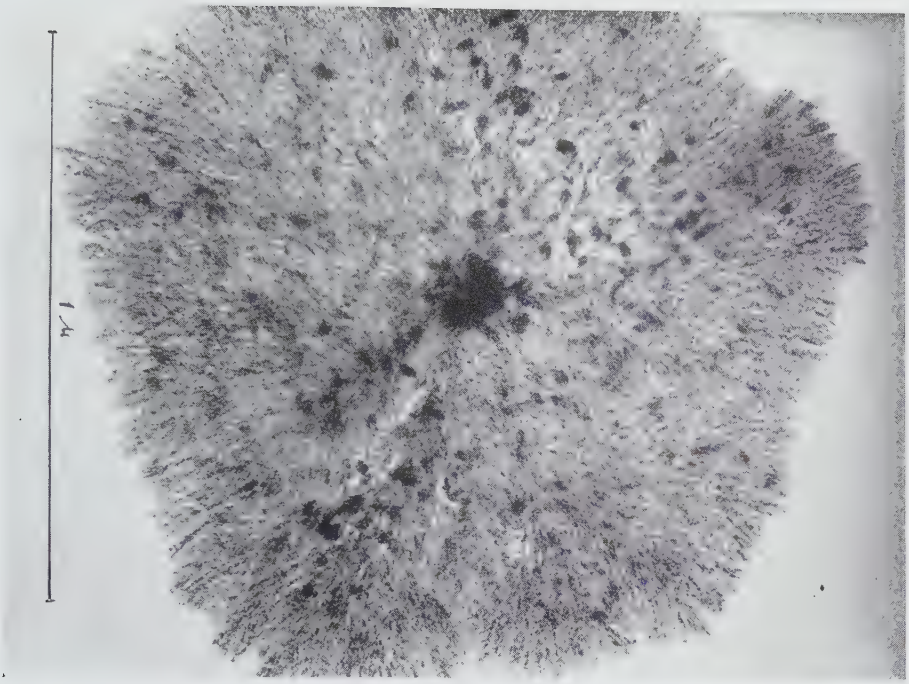


FIG. 32. — Sphérolite trouvé sur la surface de fracture (dans l'air) de verre barytosodique mince (3 mm). × 75 000.

FIG. 33. — Surface de fracture dans l'air de verre barytosodique mince (3 mm) : alignement de sphérolites partiellement extraits. × 1 500.

Nous ne pensons pas qu'il s'agisse de réactions secondaires ; nous avons trouvé ces formations dans de nombreuses fractures de verre au baryum de même composition, et ce verre fracturé, laissé pendant plusieurs heures à l'air, ne nous montre pas une quantité plus importante de ces formations. Leur taille n'a jamais dépassé 7 μ.

Si nous avions affaire à des réactions secondaires sur la surface de fracture, nous aurions une croissance rapide des cristaux qui rayonneraient tous autour d'un centre. Il n'en est pas ainsi puisque nous observons des formations qui n'ont pas toujours un centre, et qui correspondent sans doute à des coupes faites à différentes hauteurs de sphères incluses dans la masse du verre.

L'étude de la fracture que nous venons de faire révèle l'abondance et la variété des produits cristallisés dans la masse du verre. Leur organisation en bandes orientées dépend fort probablement de leur mode de préparation.

CHAPITRE VI

LA FRACTURE SOUS VIDE

L'hétérogénéité de la structure du verre et ses réactions avec l'atmosphère nous ont conduit à faire varier nos conditions expérimentales. Nous allons donc fracturer nos plaques de verre soit dans l'air, soit sous vide primaire (0,1 mm Hg), soit sous vide secondaire (10^{-4} mm Hg).

Pour les fractures à la pince les répliques sont faites naturellement dans l'air, mais dans les secondes suivant la fracture. Pour les fractures sous vide, les répliques sont faites soit immédiatement après une rentrée d'air non desséché, soit après une rentrée d'air sec. Quelques plaques de verre sont fracturées sous vide et répliquées, sous vapeurs de dichloréthane ou sous argon.

Pour les raisons que nous avons déjà exprimées (extraction des produits moins rigoureuse, hydratation de ceux-ci lors du décollage) nous n'avons pas voulu utiliser la réplique directe au carbone.

Description de la méthode de fracture sous vide. — Nous avons fait construire un étau dont la mâchoire mobile *m*, porte en relief deux disques de 25 mm de diamètre distants de 20 mm. La mâchoire fixe *m'* porte un méplat qui vient s'appuyer sur la plaque de verre à mi-distance entre les deux disques (voir fig. 34 *b*).

La fracture est facilitée par une entaille faite au préalable avec une roulette de verrier. La plaque de verre utilisée a 7 mm d'épaisseur, 80 mm de largeur et 100 mm de longueur.

Les surfaces de fractures ainsi obtenues sont planes et en général rectilignes. Leur réplique est facile et plus tard leur rayure possible.

L'étau (fig. 34 *a*) est placé dans une cloche à vide ; son mouvement fortement démultiplié est assuré par un cardan *c*, manœuvré de l'extérieur grâce à un joint étanche. Les premières fractures ont été faites à la pression de 0,1 mm Hg ; par la suite, des améliorations de notre dispositif ont permis d'utiliser une pression de 10^{-4} mm Hg. Nous notons au passage qu'aucun dégazage décelable ne se produit lors de la fracture.

Après rentrée d'air desséché, le couvercle supérieur de la cloche est ôté, donnant ainsi accès à la surface fracturée, laquelle est immédiatement répliquée.

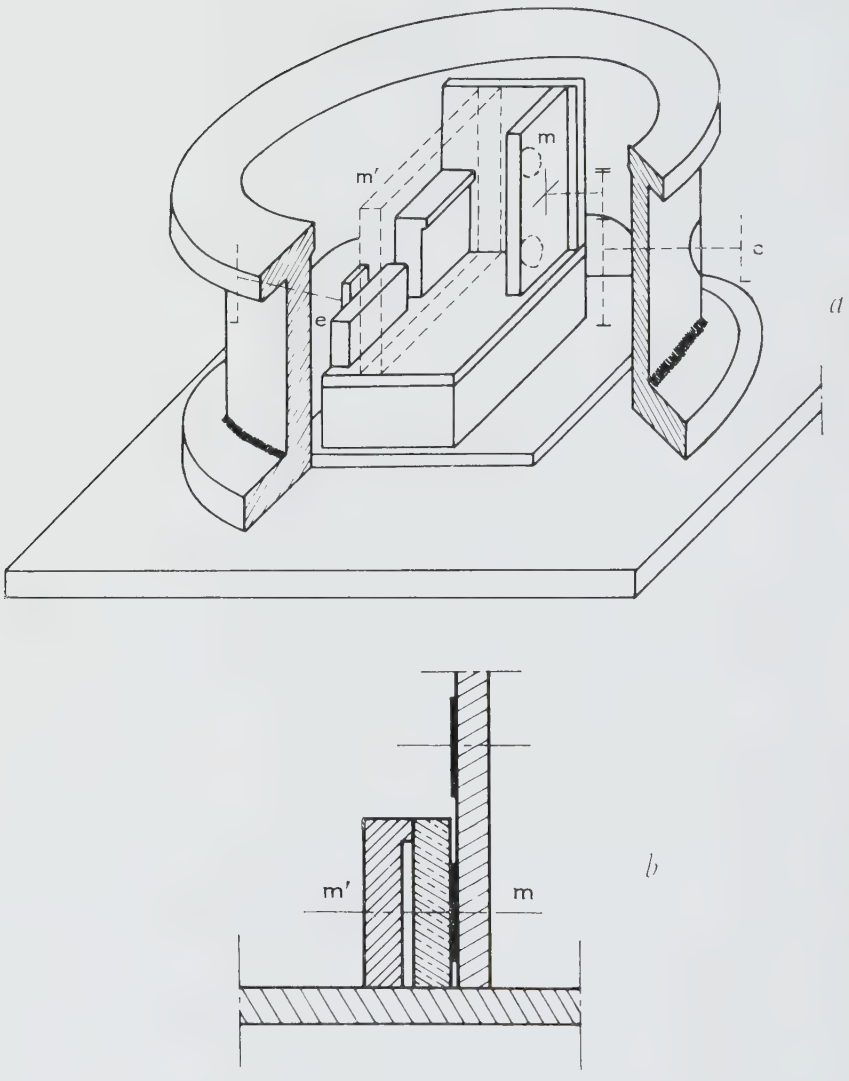


Fig. 34. — Machine à fracturer.

Pour les répliques sous vide, une moitié de la plaque fracturée est maintenue en son centre par un autre étau *e* manipulé de l'extérieur ; la seconde moitié de la plaque est transportée dans un autre endroit de la cloche à l'aide d'un crochet fixé à l'extrémité d'une tige passant à travers un joint Wilson et manipulée de l'extérieur, ce qui libère la surface à répliquer. Une pipette préalablement placée dans la cloche à vide, mobile elle aussi autour d'un joint étanche, est fermée à son extrémité située dans l'air par un joint en caoutchouc assurant son étanchéité. Ce joint lors de la réplique est perforé par une aiguille munie d'une seringue contenant du dichloréthane (sol-

vant du formvar). Si nous avons pris soin d'isoler la cloche du système de pompage, celle-ci se remplit de vapeurs de dichloréthane. Il suffit alors d'introduire de la même façon la solution de formvar que l'on dirige soigneusement sur la surface de fracture du verre. La réplique n'est donc pas faite sous vide, mais sous vapeurs de dichloréthane.

Pour les répliques sous argon, la même méthode est employée : une rentrée d'argon est faite dans la cloche isolée, la pipette est utilisée pour l'introduction de la solution de formvar.

Nous avons d'abord procédé à l'examen des répliques non ombrées, puis à celui des répliques préalablement ombrées au palladium.

Nos expériences portent sur l'observation de la morphologie et de la structure de la surface de fracture d'une dizaine de plaques, soit de verre sodicocalcique industriel de 7 mm d'épaisseur, dont nous rappelons la composition en milliatomes-grammes pour 100 g de verre :

Si : 1 200 — Al : 24 — Fe : 1 — Ca : 152 — Na : 444 — K : 0,4 — S : 3
Mg : 87 — O : 2 928 ;

soit de verre barytosodique de composition suivante :

Si : 1 066 — B : 58 — Ba : 124 — Na : 482 — O : 2 585.

Morphologie et structure de la surface de fracture du verre sodicocalcique de 7 mm. — L'étude de la surface de fracture du verre sodicocalcique nous permet d'entrevoir un aspect de la morphologie de la structure de la masse même du verre.

D'après nos observations, la surface de fracture du verre sodicocalcique est formée d'une matrice dans laquelle se trouvent réparties, à des distances très variables, des zones hétérogènes souvent très limitées. Ces dernières renferment des îlots, des microcristaux, des cristaux en feuillets ou des inclusions sans texture.

1° *Ilots.* — Nous avons été frappé par la présence dans des zones bien localisées de petits amas finement texturés se distinguant fort bien du fond de la préparation et ayant tendance à adopter une forme arrondie. Ces amas sont répartis avec une certaine régularité (fig. 35), leur taille varie de 700 à 2 000 Å.

Leur examen à fort grossissement, sur des répliques non ombrées (fig. 36) confirme que leur texture n'est pas homogène, mais qu'ils sont constitués de très petites particules, vraisemblablement cristallines, laissant entre elles des espaces libres. La forme de ces amas est plutôt arrondie et la taille la plus souvent rencontrée est de l'ordre de 1 000 à 1 500 Å.

Ces amas, examinés en microdiffraction localisée, ne diffractent pas ; leurs éléments sont trop petits pour donner des diagrammes de monocristaux, trop isolés pour donner des diagrammes d'anneaux.

FIG. 35. — Surface de fracture dans l'air du verre sodicocalcique épais (7 mm) : ilôts arrondis, préparation non ombrée. × 10 500.

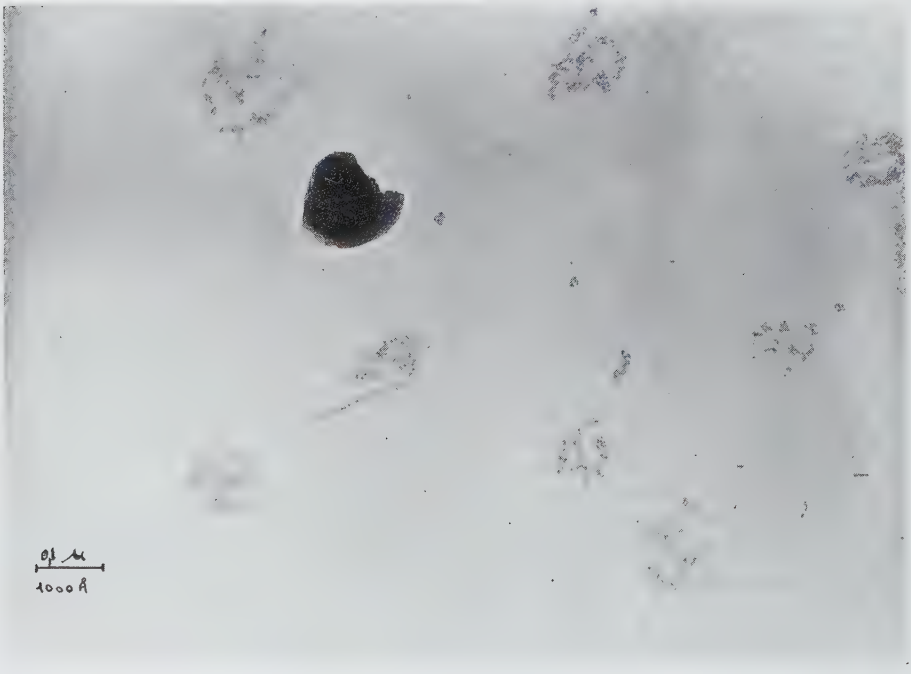


FIG. 36. — Vue partielle et agrandie de la figure 35 : îlots arrondis, préparation non ombrée. × 87 000.

FIG. 37. Surface de fracture, sous vide, de verre sodicocalcique épais (7 mm) ; îlots sphériques, préparation ombrée au Pd. × 10 500.

FIG. 38. - Surface de fracture, sous vide, de verre sodicocalcique épais (7 mm) ; îlots sphériques, préparation ombrée au Pd. × 10 500.

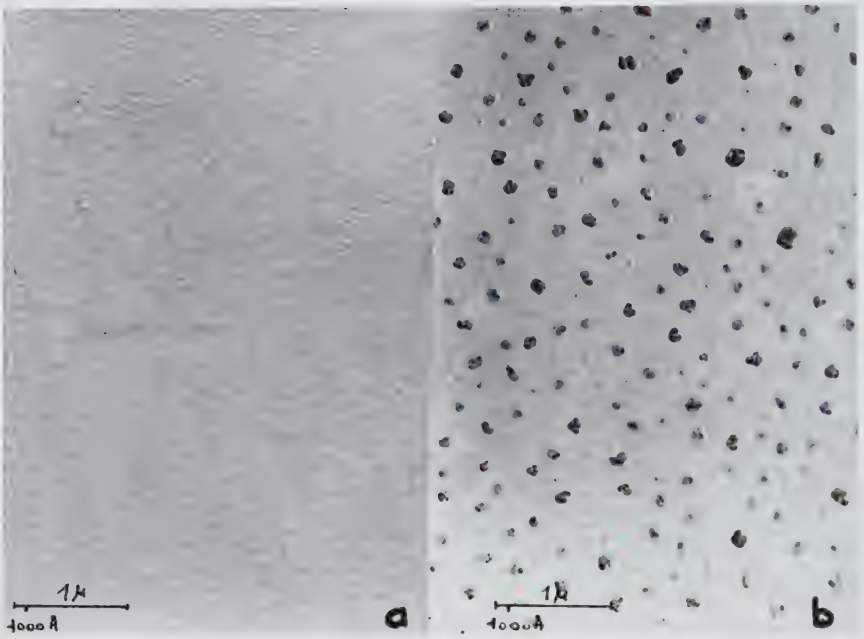


FIG. 39. — Surface de fracture, sous vide, répliquée sous argon de verre sodico-calcique épais (7 mm) : *a*) zone de texture et voisine des *b*) zones contenant des îlots de démixtion. × 15 000.

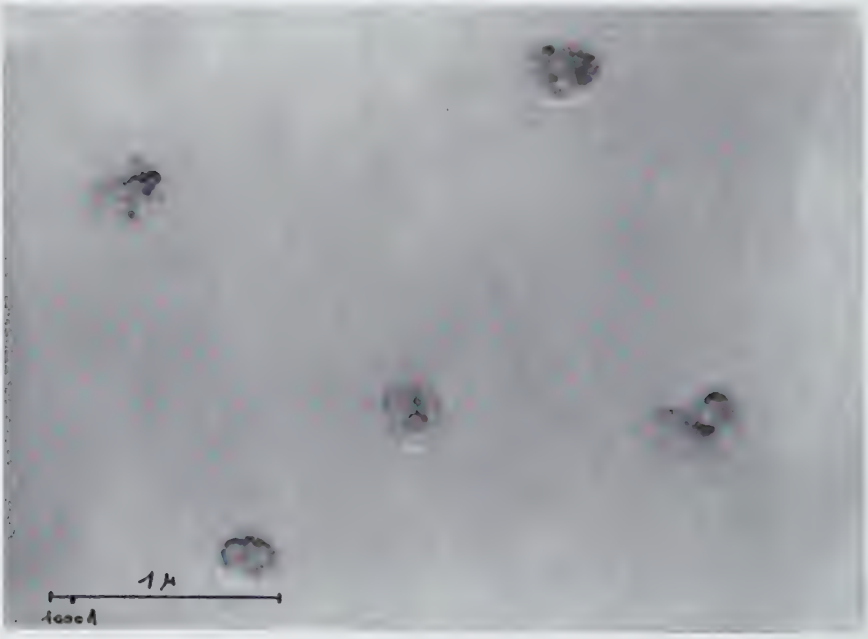


FIG. 40. — Vue partielle et agrandie de la figure 39. × 30 000.

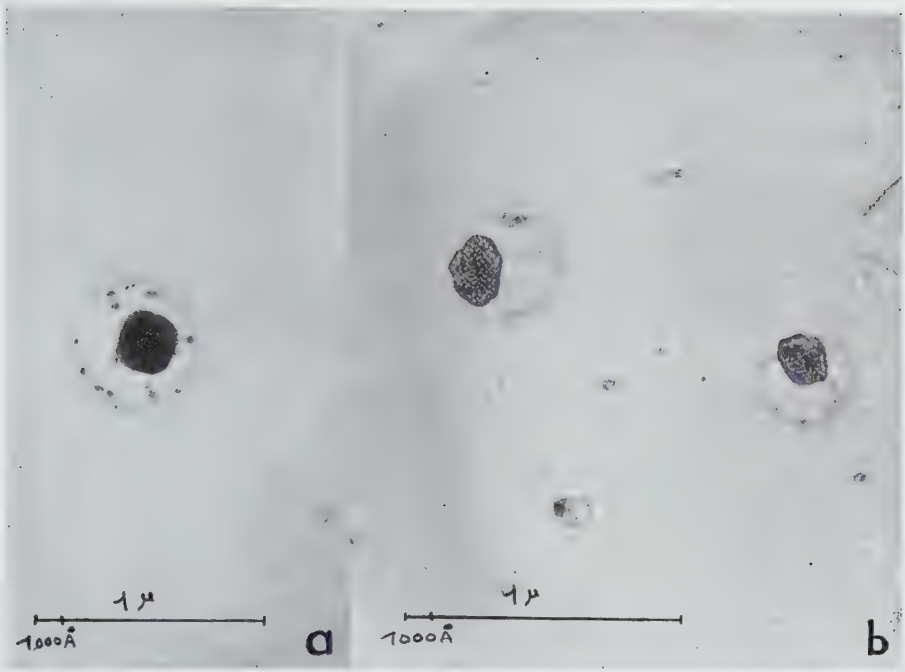


FIG. 41. — Surface de fracture sous vide de verre sodicocalcique répliquée : *a*) après une rentrée d'air sec ; cristaux dans enclave (× 30 000), *b*) après une rentrée d'air non desséché : cristaux dans enclave au milieu de zone de démixtion (× 36 000).

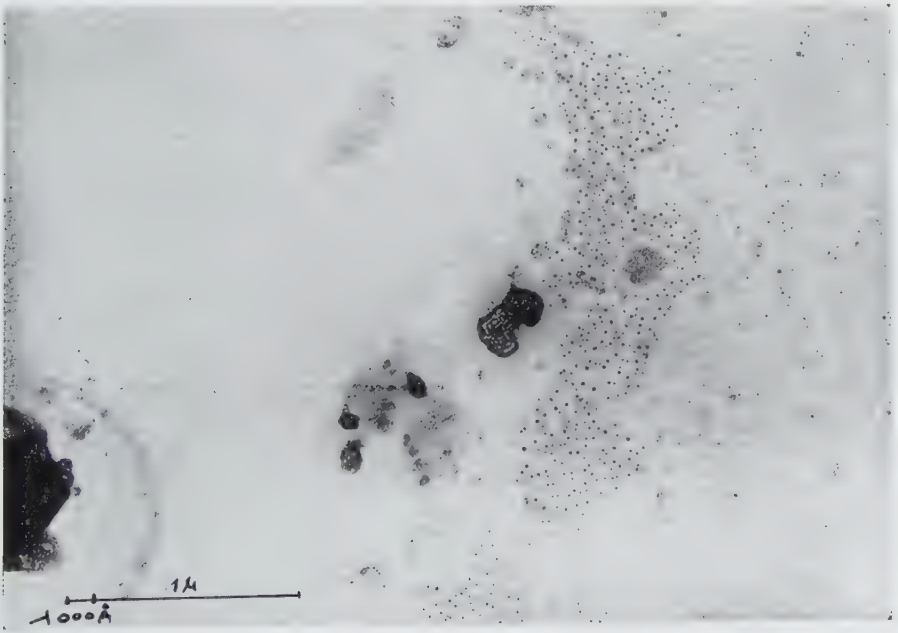


FIG. 42. — Surface de fracture de verre sodicocalcique fracturé sous vide, répliquée sous argon ; abondants cristaux dans grande enclave. × 30 000.

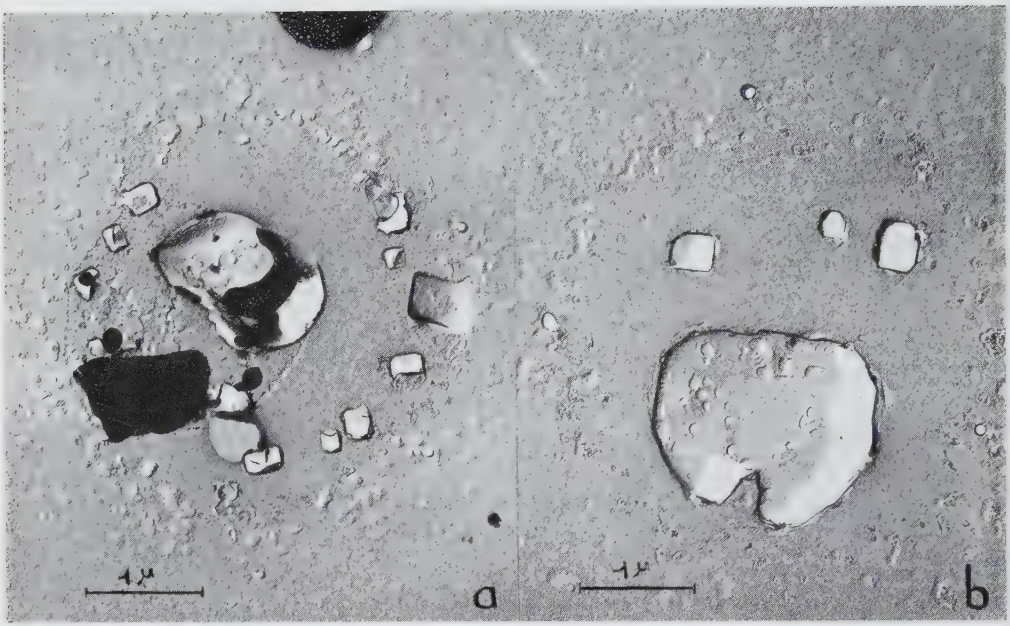


FIG. 43. — Surface de verre sodicocalcique fracturé sous vide, répliquée sous argon : (2e réplique), empreinte de cristaux dans deux enclaves (*a* et *b*). × 15 000.

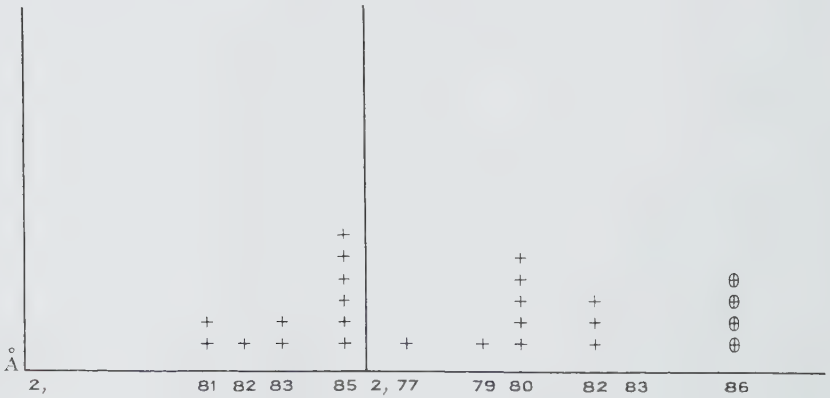


FIG. 44. — Diagrammes comparatifs représentant les différentes valeurs de *a* des cristaux rencontrés sur la surface de fracture (gauche) et dans les rayures (droite) : en ordonnées les fréquences et en abscisses les valeurs de *a*.

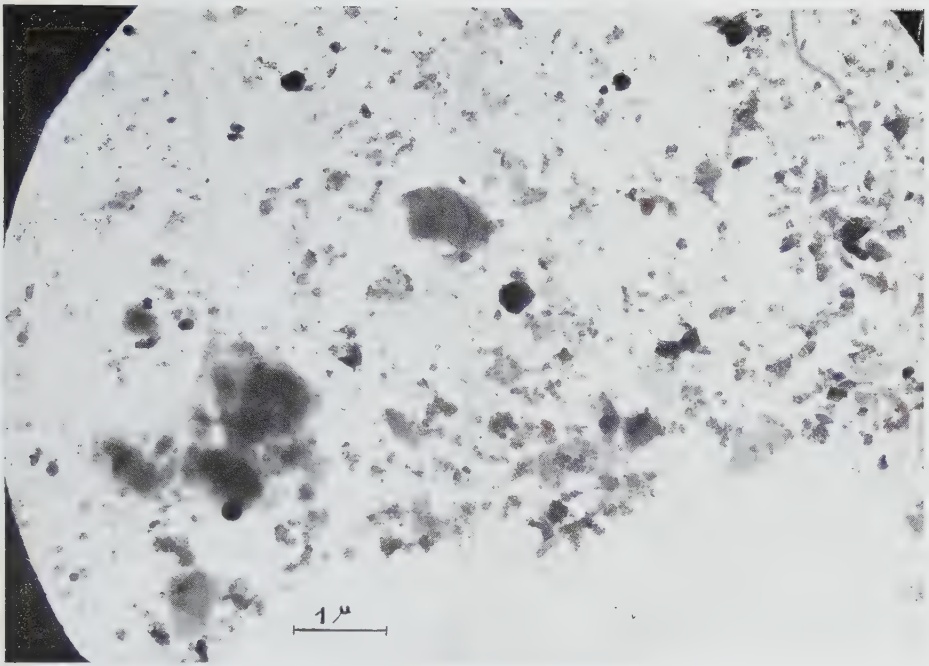


FIG. 45. — Surface de fracture sous vide du verre sodicocalcique : cristaux en feuillets particulièrement abondants. × 12 000.

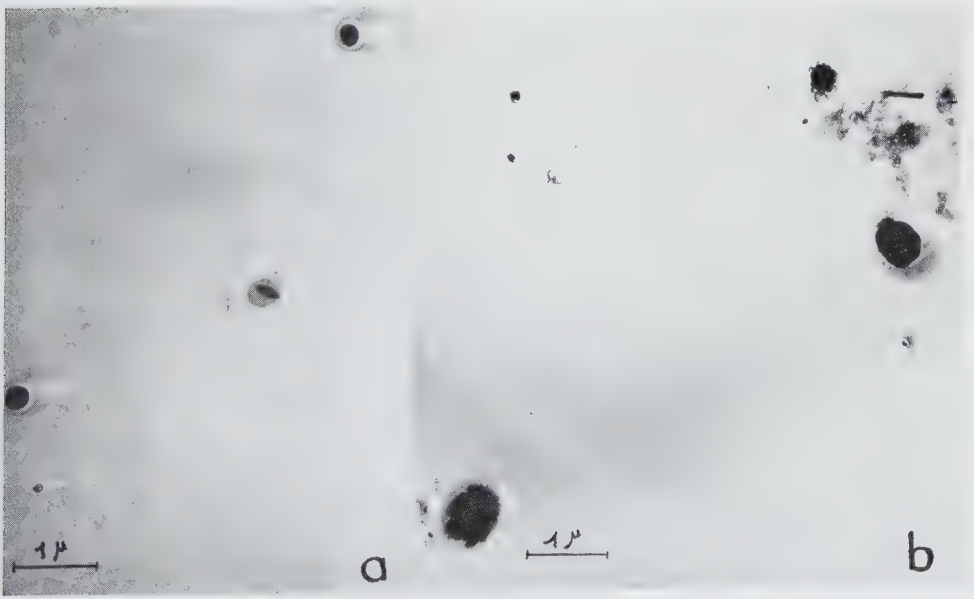


FIG. 46. — Surface de fracture dans l'air de verre sodicocalcique : inclusions, dans la masse du verre, opaques aux électrons. × 10 500.

La métallisation met en relief leur forme : ce sont en réalité des îlots sphériques de même texture que la matrice les entourant, garnis de particules sans forme géométrique décelable (fig. 37 et 38). Ces particules sont opaques aux électrons et leur répartition à l'intérieur des sphères ne semble pas ordonnée.

La fracture tend à contourner ces îlots ; s'ils restent intacts, ils apparraissent sur la réplique comme une bosse ou une cavité, mais, souvent aussi, certaines particules qu'ils contenaient sont entraînées par la réplique.

Vu la répartition de ces formations, nous ne pouvons pas les interpréter comme des infondus, mais comme des îlots de démixtion, en voie de cristallisation.

Ces îlots se trouvent, comme nous l'avons déjà dit, dans des zones bien localisées de la surface de fracture ; mais nous les retrouvons sur les répliques des surfaces de verre non recuit et sur celles de verre recuit à 535° C, fracturés dans l'air ou sous vide.

Sur les répliques faites à partir de ce verre fracturé sous vide (10^{-4} mm Hg) et répliqué sous argon, nous trouvons, à côté de zones sans texture (fig. 39 *a*), des îlots arrachés à la masse du verre (fig. 39 *b* et 40) où ils sont inclus. Leur forme est très variable, leur opacité électronique est assez homogène, leur dimension varie entre 500 à 2 500 Å. Nous les trouvons répartis au milieu d'îlots sans texture.

La diffraction électronique globale de ces régions donne des diagrammes aux paramètres suivants (Pl. IV, fig. 9) :

2,26 — 1,96 — 1,38 — 1,17 Å.

2) *Microcristaux.* — Dans le cas de la surface de fracture d'un verre non recuit, fracturé sous vide (10^{-4} mm Hg), répliquée dans l'air, nous rencontrons au milieu d'une zone riche en îlots de démixtion des enclaves sans texture, limitées par des particules opaques aux électrons, et contenant chacune un monocristal. La taille de ce monocristal est de l'ordre de 2 500 Å (fig. 41 *a*).

En prospectant la surface de fracture du même verre après recuit (535°), fracturé sous vide (10^{-4} mm Hg), dont la surface de fracture est répliquée après une rentrée d'air desséché, nous avons retrouvé ces enclaves habitées de monocristaux (fig. 41 *b*).

Certains de ces cristaux donnent des diagrammes de diffraction présentant une symétrie quaternaire, d'autres une symétrie binaire ; les distances réticulaires en Å correspondantes sont 2,82 ; 2,81 (Pl. V, fig. 10) ; 3,28 — 2,00 ; 2,81 — 1,25 (Pl. V, fig. 11).

Ces cristaux ne sont pas dus à une réaction secondaire des groupements OH, puisque nous les retrouvons sur les répliques des verres fracturés sous vide et répliqués immédiatement après rentrée d'air sec.

Pour éliminer toute interprétation de réactions quelconques avec l'atmosphère, nous avons examiné la surface de fracture d'un verre frac-

turé sous vide (10^{-4} mm Hg) répliquée sous argon. Sur cette surface, nous trouvons des enclaves plus grandes, et, répartis au centre et à la périphérie de telles enclaves, de très abondants microcristaux de formes diverses, qui donnent en microdiffraction des diagrammes à symétrie quaternaire aux paramètres suivants : 2,85 Å (fig. 42 et Pl. V, fig. 12). Ces cristaux sont très sensibles aux électrons ; les plus petits dont la taille moyenne est de 600 Å s'évaporent très rapidement.

Nous avons pu prouver que ces cristaux appartenaient bien à la surface de fracture en examinant une seconde réplique faite après la première. La figure 43 démontre en effet très bien que les cristaux extraits ont laissé leurs empreintes dans la masse du verre, et qu'ils y étaient fixés selon une orientation quelconque. Ces cristaux présentent des formes à angles droits que nous retrouverons dans leurs moules. Sur cette image nous voyons également que la texture des enclaves est différente de celle du fond de la réplique et que les particules qui forment l'auréole ne sont pas des produits d'évaporation des cristaux les contenant.

L'existence dans la masse du verre de cristaux donnant des diagrammes à symétrie quaternaire, avec des paramètres $a = 2{,}85$ Å avait jeté un doute sur l'identification du $CaSnO_3$ provenant des rayures, pour lequel nous avions $a = 2{,}80$ Å.

Pour éclaircir cette question nous donnons dans la figure 44 deux diagrammes comparatifs sur lesquels sont portées en ordonnées les fréquences, en abscisses les distances a correspondant aux différents diagrammes à symétrie quaternaire : à gauche les résultats correspondent aux observations faites dans les divers cas de fractures, à droite les résultats correspondent aux observations faites lors de la rayure.

Ceci semble prouver qu'il existe deux espèces différentes de cristaux.

Au cours de la rayure nous avons trouvé trois cas pour lesquels $a = 2{,}86$Å, valeur aberrante (entourée d'un cercle). Nous noterons que ces trois valeurs correspondent à des rayures faites avec une pointe cristalline naturelle de cassitérite, pointe réellement plus aiguë que des pointes coniques fabriquées au laboratoire. Il est alors possible de supposer que ces pointes aient pu extraire de la profondeur des cristaux préexistants, ayant $a = 2{,}85$ Å.

En ce qui concerne les cristaux groupés autour de la valeur $a = 2{,}80$ Å nous continuons à penser qu'il s'agit vraisemblablement de $CaSnO_3$.

3) *Cristaux en feuillets.* — Répartis très irrégulièrement à la surface du verre, soit dans des zones contenant des îlots de démixtion, soit dans des régions sans aucune texture, nous trouvons des cristaux plats ayant une structure en feuillets (fig. 45). Ces cristaux donnent des diagrammes soit à symétrie sénaire (Pl. V, fig. 13), soit des diagrammes d'anneaux (Pl. V, fig. 14).

Dans des régions très localisées nous les trouvons très nombreux, et le plus souvent sur leur face plane.

Nous nous sommes demandé s'il ne s'agissait pas là de contaminations de la réplique lors de sa manipulation. Mais nous noterons que l'observation de ces répliques est faite dans des conditions identiques à celles des préparations biologiques, telles que nous les pratiquons depuis de longues années. Or ces dernières ne nous donnent jamais des apparences de ce type. D'ailleurs quelques-uns de ces cristaux sont coupés transversalement par la fracture, ce qui confirme leur origine.

4) *Inclusions sans texture.* — Répartis beaucoup plus rarement dans les répliques, nous trouvons des formations très opaques aux électrons, primitivement incluses dans la masse du verre (fig. 46). Certaines de ces formations, libérées par la cassure, ont cependant gardé une forme parfaitement sphérique, et la métallisation montre avec netteté la saillie formée par la portion de ces globules libérés de la masse du verre.

Ces globules ne diffractent pas vu leur grande opacité aux électrons. L'ensemble des diagrammes de microdiffraction obtenus au cours de l'étude des surfaces de fracture de ce type de verre est présenté dans le tableau VII.

Nous n'avons pas trouvé dans la surface de fracture du verre sodicocalcique de 7 mm de bandes ou lits de cristallisation orientés, comme dans le cas du verre de 3 mm de même composition.

Ces deux verres sont fabriqués selon le procédé dit de Pittsburgh que nous ne décrirons pas ici, mais nous signalons cependant que la différence essentielle dans le procédé de fabrication de ces verres de même composition, mais d'épaisseur différente, est la vitesse d'étirement ; elle est cinq fois plus grande pour le verre mince que pour le verre de 7 mm ; il semblerait que dans ce cas particulier, un refroidissement plus rapide entraînerait la cristallisation.

Morphologie et structure de la surface de fracture du verre barytosodique de 7 mm. — Comme dans le cas du verre sodicocalcique, la structure de la surface de fracture du verre barytosodique peut être comparée à celle d'une matrice renfermant des hétérogénéités composées :

1) *Ilots de démixtion.* — Les îlots de démixtion ne renfermant pas de particules sont beaucoup plus abondants que dans le verre sodicocalcique, et les zones les contenant plus étendues. La taille moyenne de ces îlots est de 700 Å (fig. 47).

Nous les retrouverons sur les verres fracturés, répliqués dans des conditions différentes.

Sur la surface de fracture du verre fracturé sous vide (10^{-4} mm Hg) et répliquée sous argon, nous avons retrouvé les mêmes îlots de cristallisation (fig. 48), illustrés dans le cas du verre sodicocalcique par la figure 39, et dont la taille varie de 500 à 3 000 Å. La densité électronique de ces îlots est cependant beaucoup plus élevée : ils seraient donc riches en baryum.

Nous rencontrons également avec abondance de très fines particules

punctiformes de grande opacité et d'un diamètre de l'ordre de 500 à 700 Å, isolées ou agglomérées en amas arrondis (fig. 49 *a*). Quand ces particules s'agglomèrent, une matrice, constituée semble-t-il de très fins cristaux, les entoure jusqu'à dans certains cas former un îlot de 2 μ de diamètre (fig. 49 *b*) fort bien délimité, à l'intérieur duquel, sur certaines images, nous pouvons discerner nettement les particules initiales. Ces îlots sont sensibles au faisceau d'électrons mais donnent cependant des diagrammes de diffraction aux paramètres suivants :

3,79 — 3,29 — 2,61 Å.

Nous trouvons ces particules et leur amas dans des zones sans texture, ou au milieu de zones contenant des îlots de démixtion non cristallisés.

2) *Cristaux en feuillets.* — Quelques rares cristaux en feuillets (fig. 50) répartis irrégulièrement dans l'une ou l'autre de ces dernières zones donnent des diagrammes à symétrie sénaire (Pl. VI, fig. 15), ou des diagrammes d'anneaux identiques à ceux trouvés avec les verres sodicocalciques.

3) On trouvera aussi dans le tableau VIII les intervalles réticulaires correspondant à d'autres cristaux, de morphologie diverse (Pl. VI, fig. 16).

Nous n'avons pas trouvé dans le verre barytosodique épais les sphérolites observés dans le verre mince.

Le verre mince au Ba, comme dans le cas du verre sodicocalcique d'épaisseur voisine, a, en effet, été préparé en petite quantité, coulé, refroidi et recuit sous l'épaisseur définitive de 5 mm.

Le verre épais provient au contraire d'une masse plus importante, débitée ensuite en plaques de 7 mm. Le refroidissement différent de ces verres, cependant de même composition, peut influencer leur structure interne.

Vu la complexité de la structure de la surface de fracture du verre sodicocalcique et du verre au baryum, nous n'avons pas voulu poursuivre nos recherches sur les réactions de telles surfaces lors de la rayure.

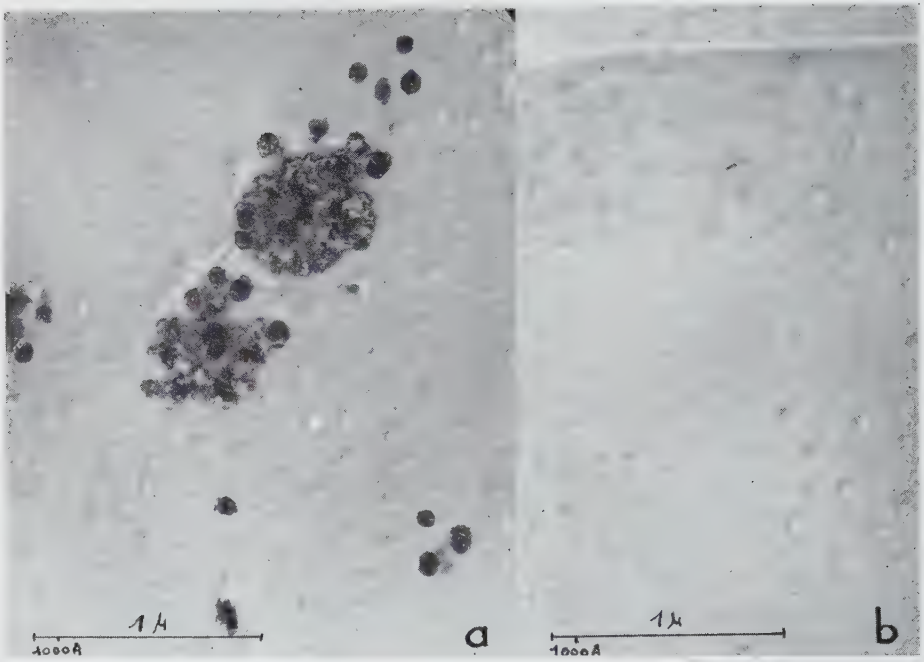


FIG. 47. — Surface de fracture sous vide de verre barytosodique : îlots de démixtion sans texture. × 30 000.

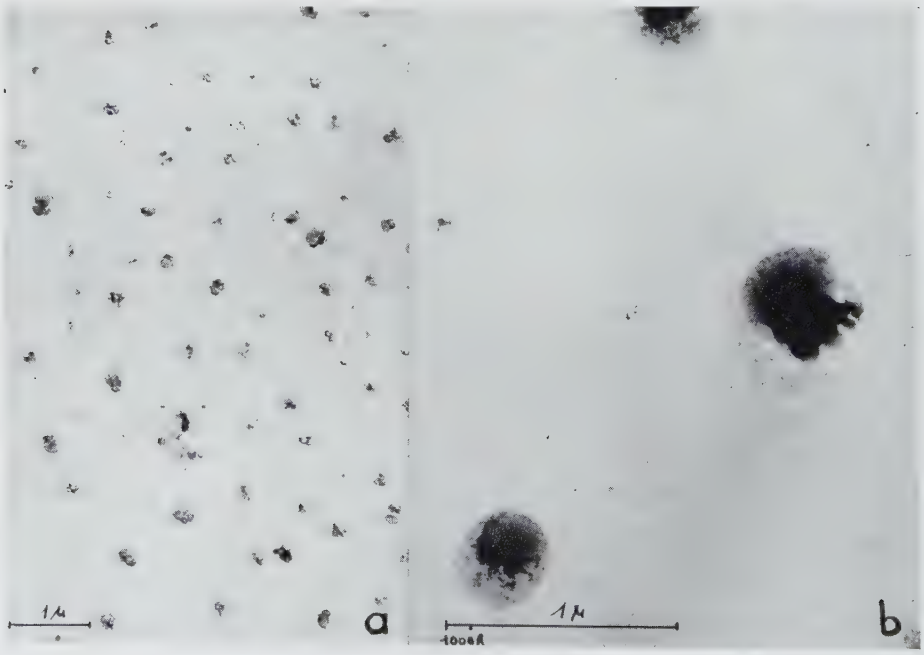


FIG. 48. — Surface de fracture sous vide répliquée sous argon, de verre barytosodique : îlots de démixtion opaques aux électrons. *a*) × 10 500 ; *b*) × 30 000.

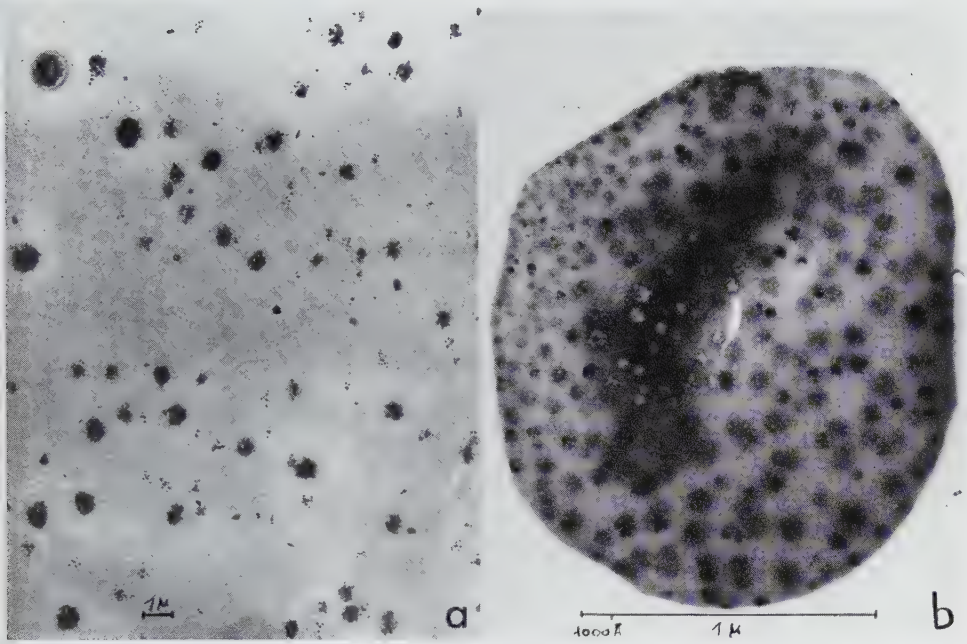


FIG. 49. — Surface de fracture sous vide de verre barytosodique : *a*) amas de particules opaques aux électrons (× 3 750) ; *b*) agglomérat en forme de goutte (× 39 000).

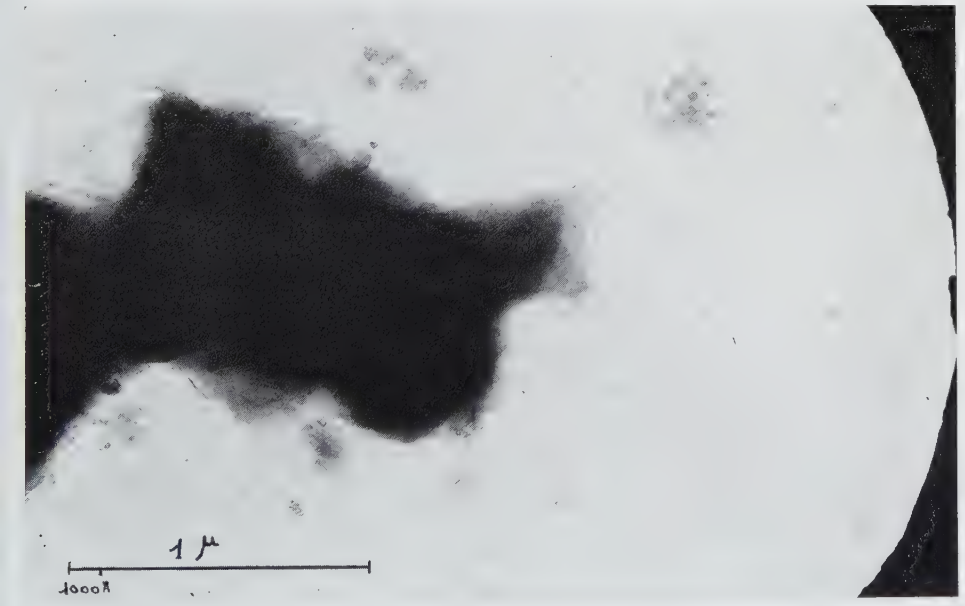


FIG. 50. — Surface de fracture sous vide de verre barytosodique : cristaux en feuillets. × 39 000.

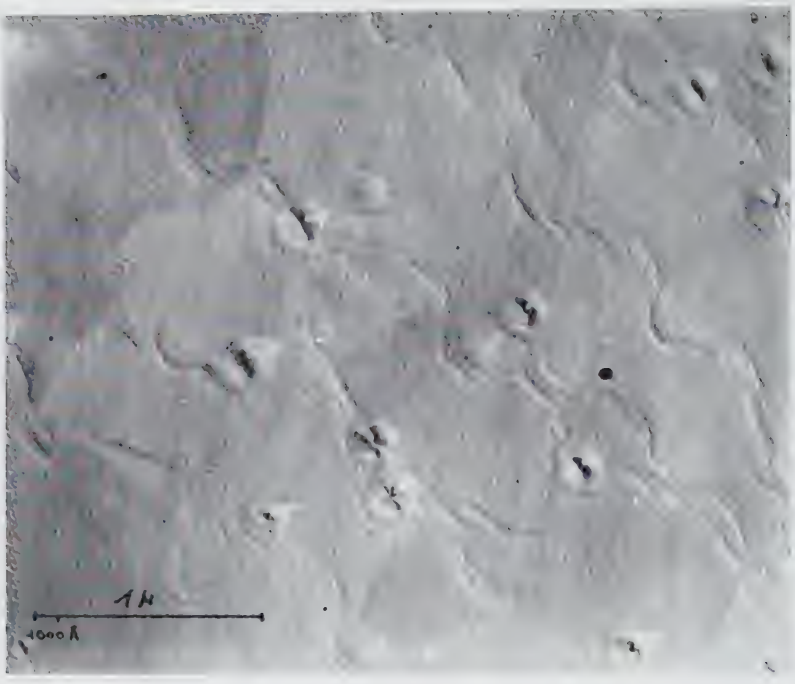


FIG. 51. — Surface de fracture de verre sodicocalcique recuit à 700° C, puis trempé : îlots en cratère. × 30 000.

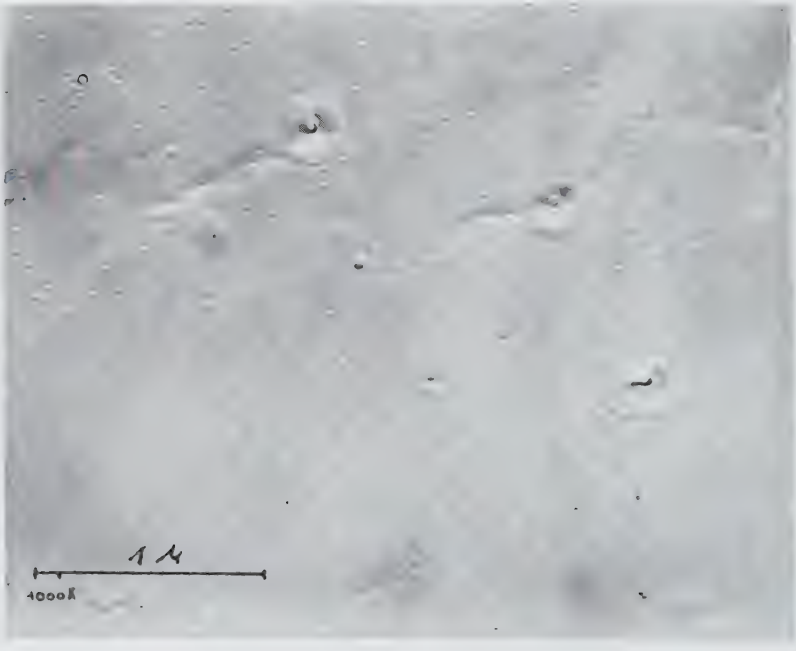


FIG. 52. — Surface de fracture de verre sodicocalcique recuit à 700° C, puis trempé îlots en cratère. × 30 000.

CHAPITRE VII

LA DÉMIXTION ET LA DÉVITRIFICATION

L'hétérogénéité de la morphologie et de la structure des verres que nous venons d'étudier, la complexité des résultats trouvés en microdiffraction électronique ne nous permettent pas de tirer aujourd'hui des conclusions sur l'ensemble du problème.

Nous avons donc voulu poursuivre notre travail par quelques observations complémentaires sur deux points importants, la démixtion et la dévitrification.

Dans le cas des verres que nous avons étudiés, les zones de démixtion sont de toute évidence plus fréquentes dans le verre barytosodique que dans le verre sodicocalcique.

Nous avons cherché à faire croître les îlots de démixtion dans le verre sodicocalcique en faisant varier sa température de recuit et sa vitesse de refroidissement.

Technique. — Une plaque de verre de 7 mm d'épaisseur est débitée en bandes de 15 mm sur 40 mm. Ces bandes enveloppées dans une feuille de platine sont recuites pendant 48 h à différentes températures : 700° C — 800° C — 900° C — 1 000° C. Leur refroidissement après recuit est fait soit rapidement, soit lentement pendant 12 h.

Nous procédons ensuite à la fracture de ces petits blocs de verre à l'aide de la pince de verrier modifiée déjà décrite. La fracture a lieu dans l'air ambiant, la réplique est faite dans les deux secondes qui suivent la fracture.

1) *Verre recuit à 700°, puis trempé.* — La surface du bloc après traitement est très légèrement dévitrifiée mais la masse reste transparente.

Sur les répliques de la surface de fracture, nous trouvons des îlots abondants d'environ 2 000 Å de diamètre que nous appellerons îlots en cratère et qui peuvent s'interpréter comme des bulles contenues dans le verre et ouvertes au moment de la fracture (fig. 51 et 52). Le formvar de la réplique pénétrant dans ces bulles y rencontrerait une surface concave presque fermée, d'où les difficultés constatées lors de l'arrachement ultérieur.

Un problème posé par cette interprétation est la grande abondance des bulles qu'elle suppose dans le verre, et qui devrait provoquer une diffusion

importante de la lumière. Cet effet existe peut-être, mais n'est pas visible à l'œil nu.

2) *Verre recuit à 900°, puis trempé.* — La masse du verre est parfaitement transparente et la surface ne paraît pas dévitrifiée ; ceci s'explique si l'on considère que le liquidus pour cette composition se situe environ à 930° C. La vitesse de croissance des cristaux est donc encore faible à 900° C.

Nous retrouvons dans ce verre des zones contenant des îlots très abondants (fig. 53 *a*), ayant une parenté nette avec les îlots en cratère décrits plus haut ; ils sont moins profonds que dans le cas du verre recuit à 700° C et trempé. Mais ces îlots dans d'autres cas pourraient s'interpréter comme des gouttes concentriques de démixtion. Ce serait là le phénomène analogue aux émulsions multiples (fig. 53 *b*), observées par exemple par Seifriz [26].

Leur dimension est d'environ 500 Å pour la partie centrale, leur diamètre total est de 1 700 Å.

Nous voyons aussi des îlots circulaires à fond plat, de faible profondeur, en saillie ou inclus dans la masse du verre ; certains d'entre eux semblent même être au niveau de la surface (fig. 54). Leurs limites sont très nettement définies et leurs centres ont une texture pratiquement lisse. Leur dimension varie de 300 à 1 000 Å pour la partie centrale, de 800 à 1 500 Å pour leur diamètre extérieur.

L'identification de ces îlots avec des gouttes de démixtion ne serait pas évidente, si leur analogie avec les gouttes de démixtion décrites par Vogel [14*] dans les verres de fluorures de béryllium et de lithium ne paraissait aussi frappante.

Nous n'avons pas trouvé à cette température de recuit d'îlots de démixtion sphériques dans les préparations que nous avons examinées.

3) *Verre recuit à 800° refroidi lentement.* — Nous observons après traitement du bloc une dévitrification importante de la masse s'étendant sur une profondeur de 1,5 mm.

a) *La masse.* — Elle est transparente ; l'examen au microscope électronique des répliques de cette partie du bloc nous révèle la présence dans des régions localisées d'îlots de démixtion non pas sphériques mais plutôt elliptiques, de même texture que la masse du verre. Ils ont tendance à s'orienter parallèlement et à s'agglomérer, prenant alors une forme quelconque ; leur dimension varie de 500 à 9 000 Å (fig. 55).

Très rarement nous trouvons des îlots circulaires à fond plat dont la zone centrale mesure de 800 à 1 500 Å ; leur diamètre extérieur varie de 1 000 à 3 500 Å.

Nous rencontrons aussi de nombreux globules (fig. 56) très opaques aux électrons, tendant vers la forme sphérique, inclus ou en saillie dans la masse du verre, qui ont un diamètre d'environ 4 000 à 8 000 Å ; un petit nombre d'entre eux, moins opaques aux électrons, donnent des diagrammes correspondant aux intervalles réticulaires figurant sur le tableau IX. Leurs va-

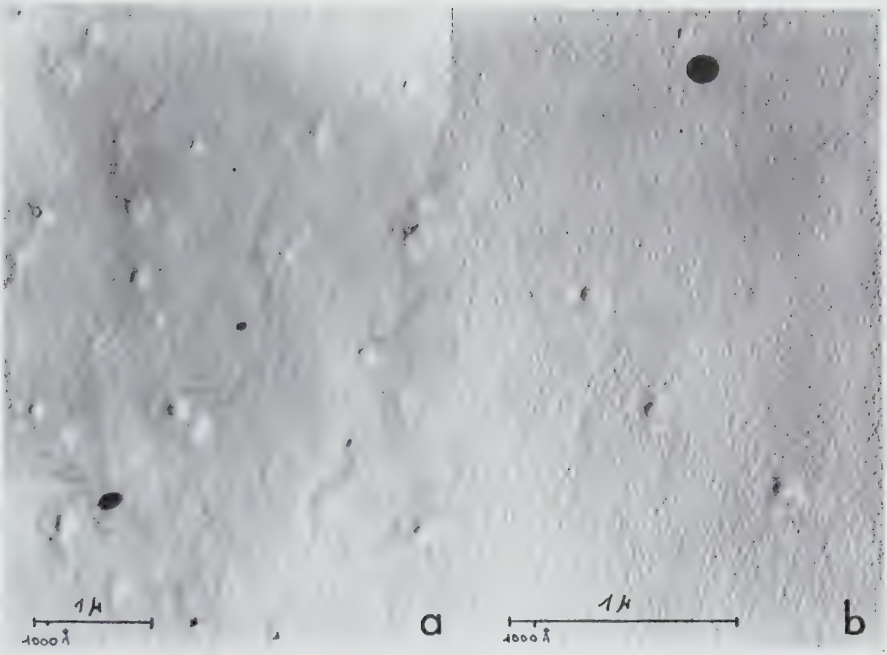


FIG. 53. — Surface de fracture de verre sodicocalcique recuit à 900° C, puis trempé : *a*) îlots en cratère (× 15 000) ; *b*) îlots concentriques (× 30 000).

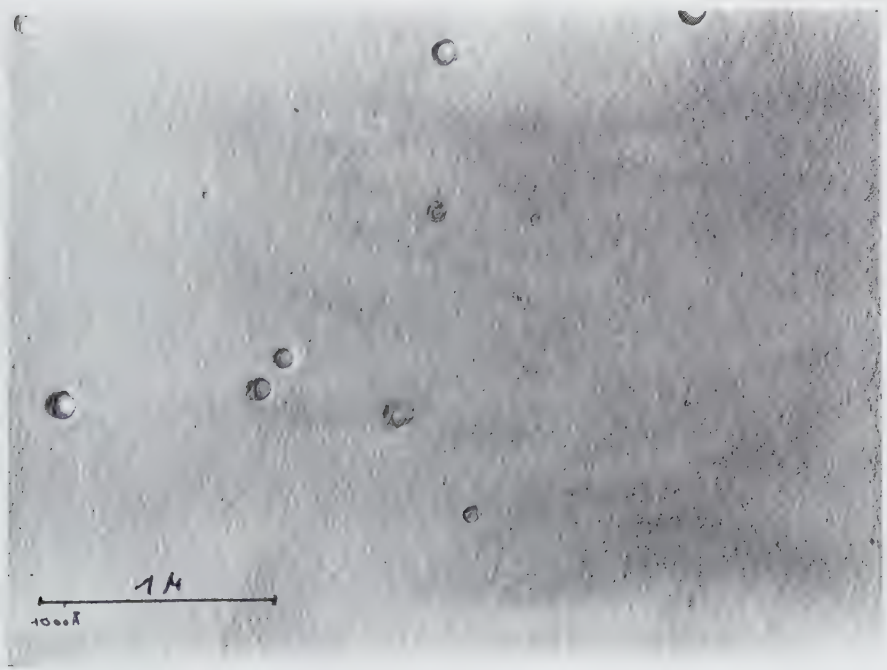


FIG. 54. — Surface de fracture du verre sodicocalcique recuit à 900° C, puis trempé : îlots de démixtion à fond plat. × 30 000.

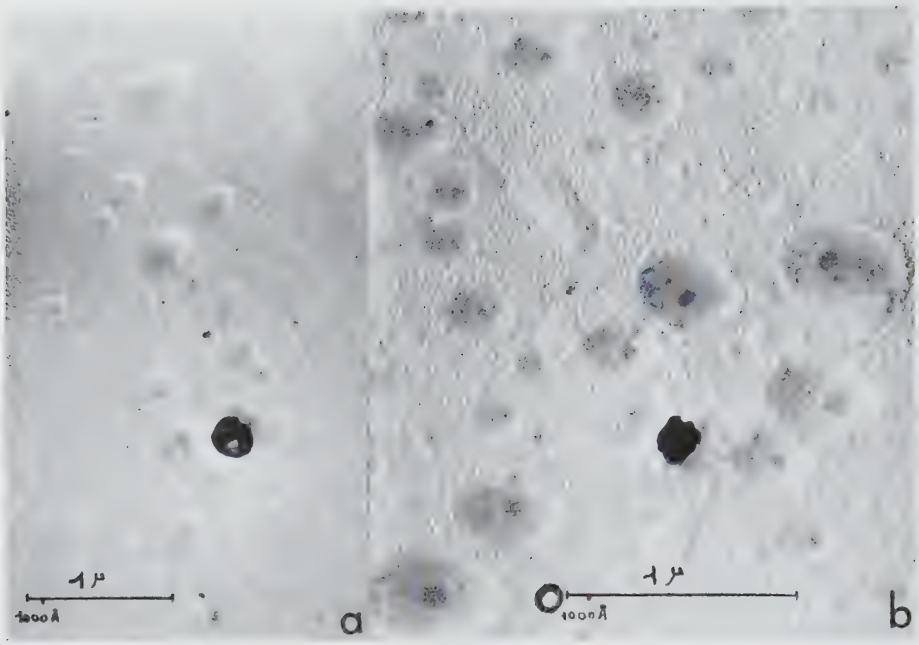


FIG. 55. — Surface de la masse de verre sodicocalcique recuit à 800° C, refroidi lentement. *a*) îlots de démixtion (× 19 500). *b*) îlots de démixtion orientés (× 30 000).

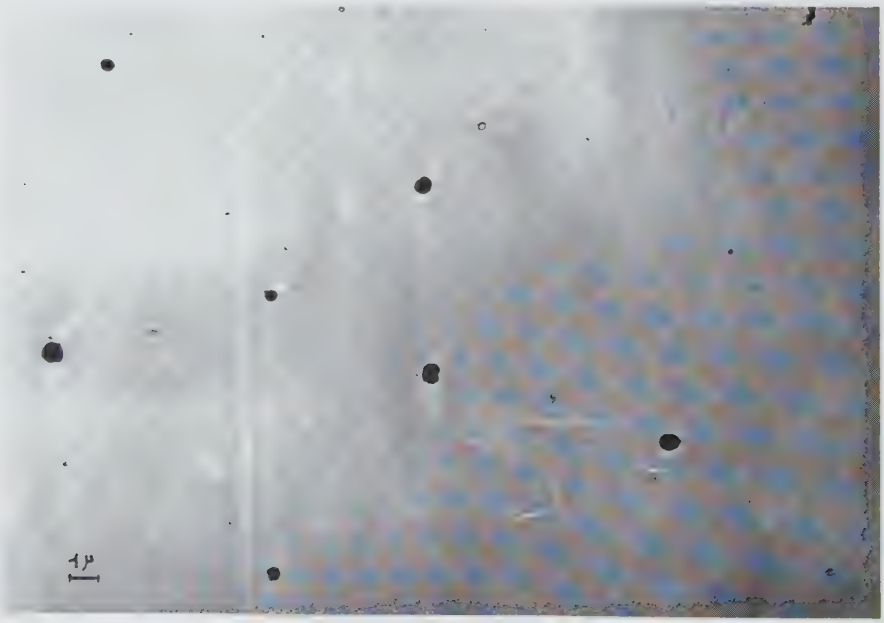


FIG. 56. Surface de fracture de la masse du verre sodicocalcique recuit à 800° C, refroidi lentement : globules. × 3 750.

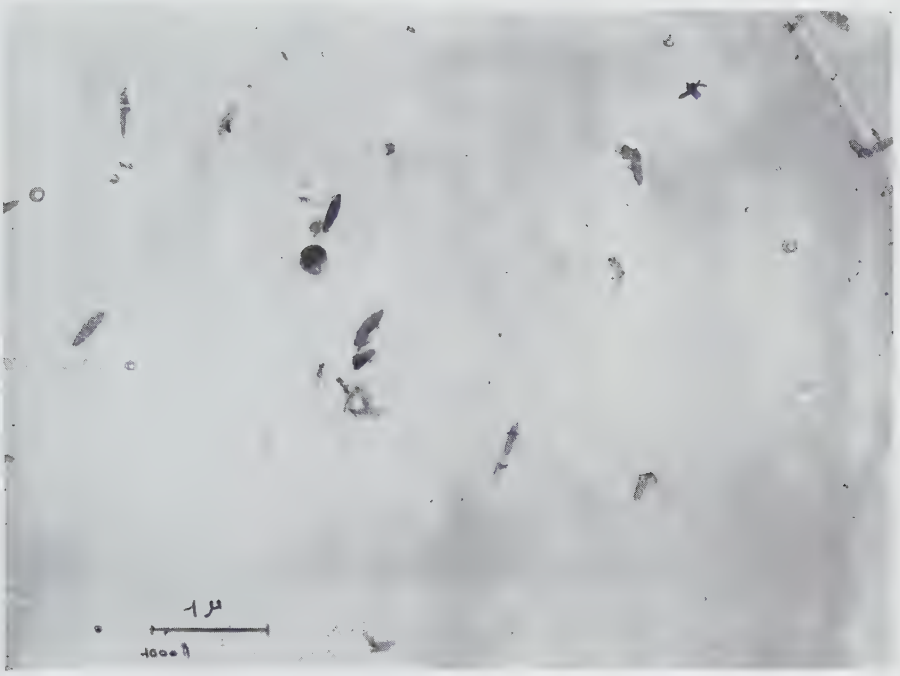


FIG. 57. — Surface de fracture de la masse du verre sodicocalcique recuit à 800° C, refroidi lentement : cristaux plats. × 30 000.

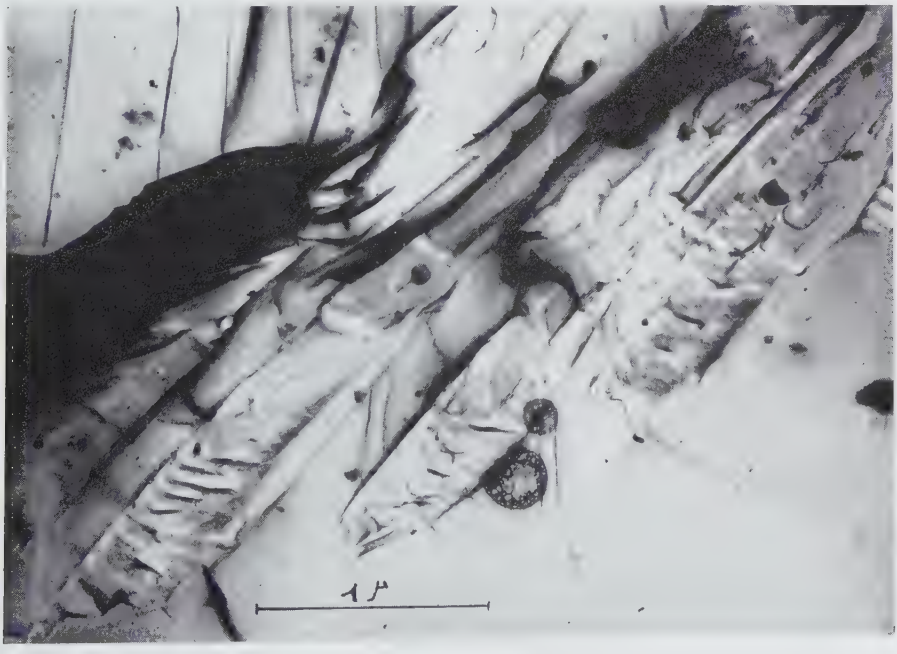


FIG. 58. — Surface de fracture du verre sodicocalcique recuit à 800° C, refroidi lentement : zone dévitrifiée. × 30 000.

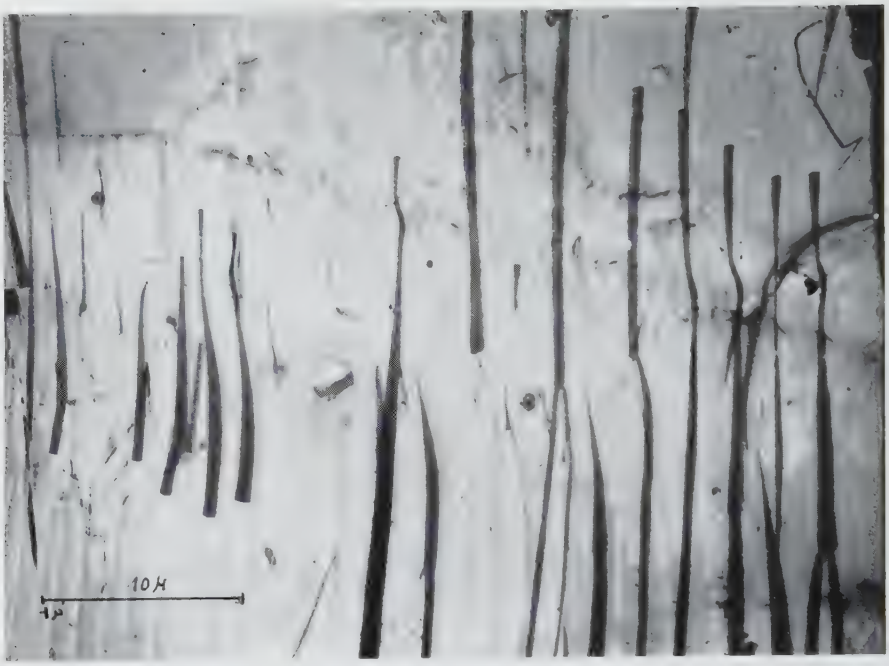


FIG. 59. — Surface de fracture du verre sodicocalcique recuit à 800° C, refroidi lentement : zone dévitrifiée. × 2 625.

FIG. 60. — Surface de fracture du verre sodicocalcique recuit à 800° C, refroidi lentement : cristal extrait de la zone dévitrifiée. × 60 000.

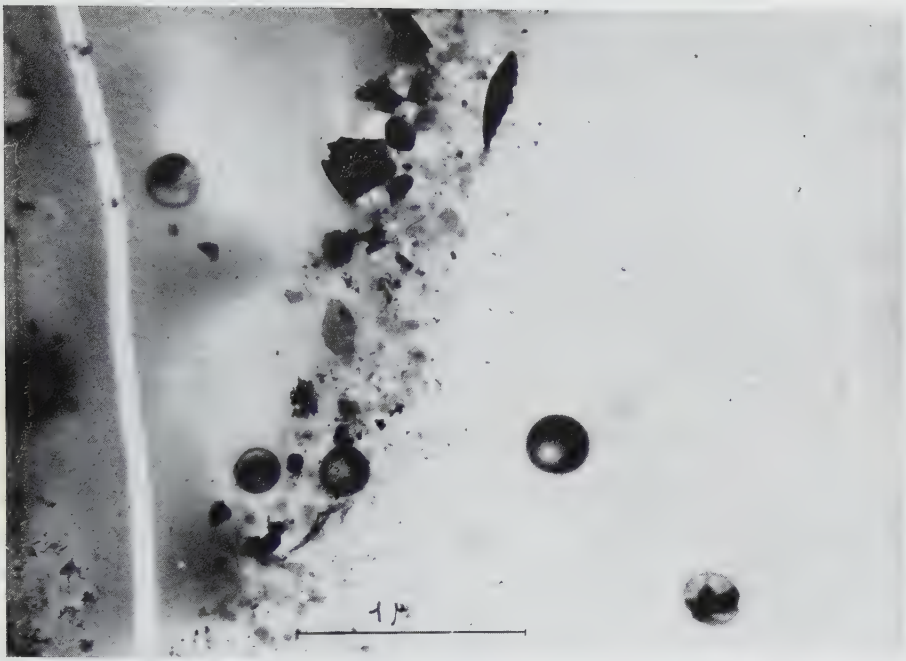


FIG. 61. — Surface de fracture du verre sodicocalcique recuit à 800° C, refroidi lentement : limite entre la masse et la zone dévitrifiée. × 30 000.

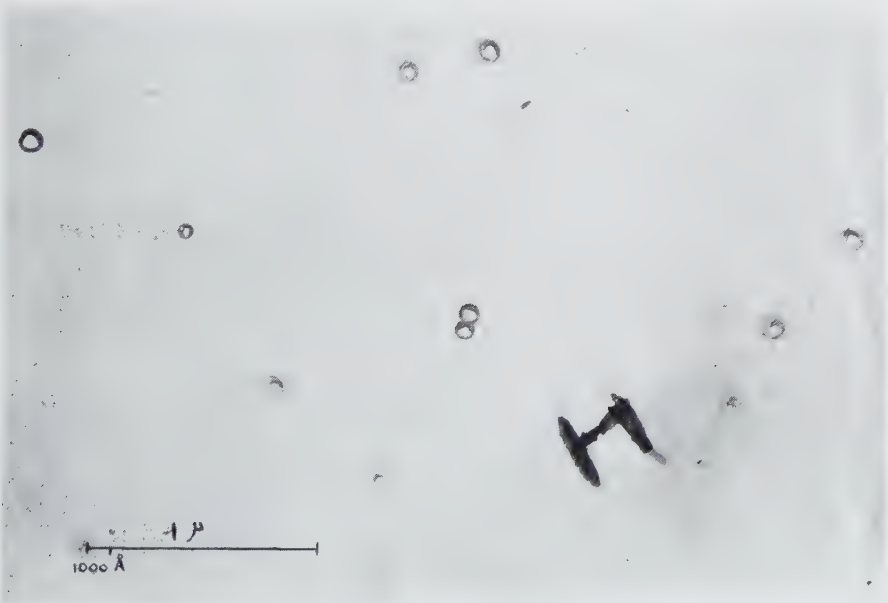


FIG. 62. — Surface de fracture du verre sodicocalcique recuit à 1000° C, refroidi lentement : îlots de démixtion à fond plat. × 30 000.

leurs sont à peu près les mêmes que celles trouvées pour la forme de haute température de Na_2SO_4.

Tableau IX.

Na_2SO_4 valeurs des fiches ASTM	diffraction des globules
3,92 Å	3,90±0,01 Å
3,61	3,58
2,86	2,82±0,01
2,70	2,68

Cette forme est hexagonale avec a (11.0) = 2,70 Å alors que nous trouvons la valeur 2,68 Å sur un de nos diagrammes qui présente à peu près la symétrie hexagonale. On peut donc supposer que ces globules sont formés par Na_2SO_4, la forme de haute température ayant été stabilisée par suite de la présence de Na_2CO_3 ainsi que le signale Ramsdell L. S. [27].

Nous trouvons irrégulièrement répartis, sur la surface, des cristaux plats légèrement lancéolés et de très petites dimensions ; ils sont peu nombreux (fig. 57). Leur taille est de l'ordre de 2 000 à 4 000 Å de longueur sur 500 à 1 000 Å de largeur. Leur fragilité et leurs dimensions rendent leur diffraction difficile.

b) *Zone dévitrifiée.* — La fracture, bien qu'ayant partiellement troublé l'assemblage cristallin dû à la dévitrification superficielle, nous permet cependant d'identifier les régions cristallisées où apparaissent des plans et des arêtes disposées parallèlement.

La figure 58 représente une région de la surface de fracture dévitrifiée ; elle nous montre un assemblage de plans bien parallèles. La réplique extrait rarement des débris cristallins, mais par contre nous y trouvons des bandes longues et étroites, opaques aux électrons et parfaitement amorphes. Nous interprétons ces curieuses formations comme des bandes de verre subsistant entre les cristaux (fig. 59). La cristallisation produisant un retrait, les bandes s'arrachent facilement avec la réplique.

La figure 60 est un débris cristallin arraché à la réplique ; sa structure fibreuse est nettement visible, elle est confirmée par les diagrammes de diffraction qui donnent les valeurs suivantes : 3,11 (2,98) Å ; 1,81 (1,63) Å [diagrammes à symétrie pseudo-hexagonale (Pl. VI, fig. 17)].

Les limites des zones dévitrifiées sont très nettes. Nous trouvons souvent au-delà de ces limites des microrégions cristallisées.

Si nous continuons l'exploration plus avant vers la masse du verre, nous rencontrons des zones avec des amas de cristaux différents par leur morphologie de ceux qui constituent la zone superficielle de dévitrification

(fig. 61). Il semble qu'au fur et à mesure que celle-ci progresse, elle repousse devant elle les éléments qui ne lui sont pas nécessaires.

4) *Verre recuit à* 1 000° *refroidi lentement*. — A cette température le verre fond et nous n'avons pas de dévitrification de la masse qui reste transparente.

Nous ne trouvons pas non plus d'îlots de démixtion de forme arrondie ou elliptique, mais par contre de nombreux îlots de démixtion à fond plat de taille régulière et très abondants. Leur dimension est d'environ 500 Å pour la partie centrale, de 1 000 Å pour leur diamètre extérieur (fig. 62).

Les globules denses aux électrons sont aussi retrouvés avec abondance ; les cristaux plats sont plus rares que dans le cas du verre recuit à 800° et refroidi lentement.

TABLEAU I — Surface brute du verre sodicocalcique

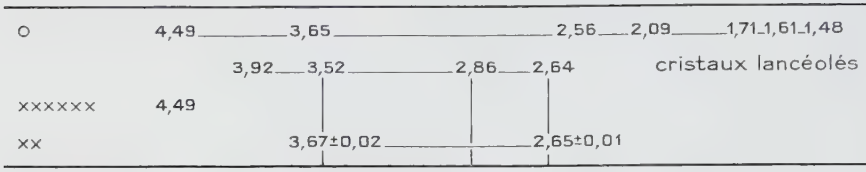


TABLEAU III — Surface brute du verre barytosodique

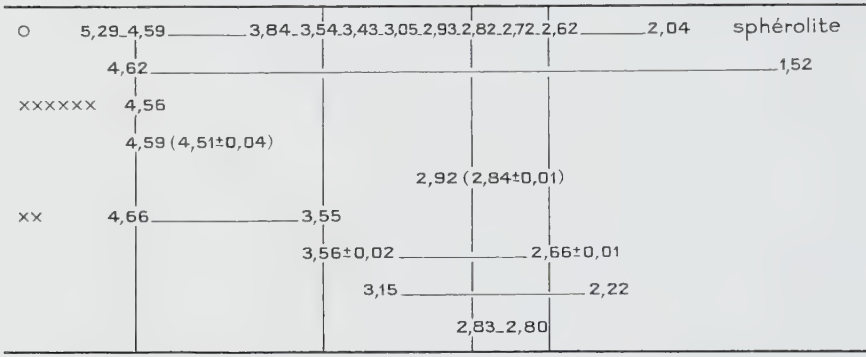


TABLEAU IV — Surface brute du verre plombosodique

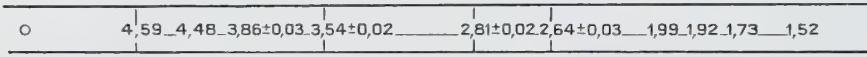
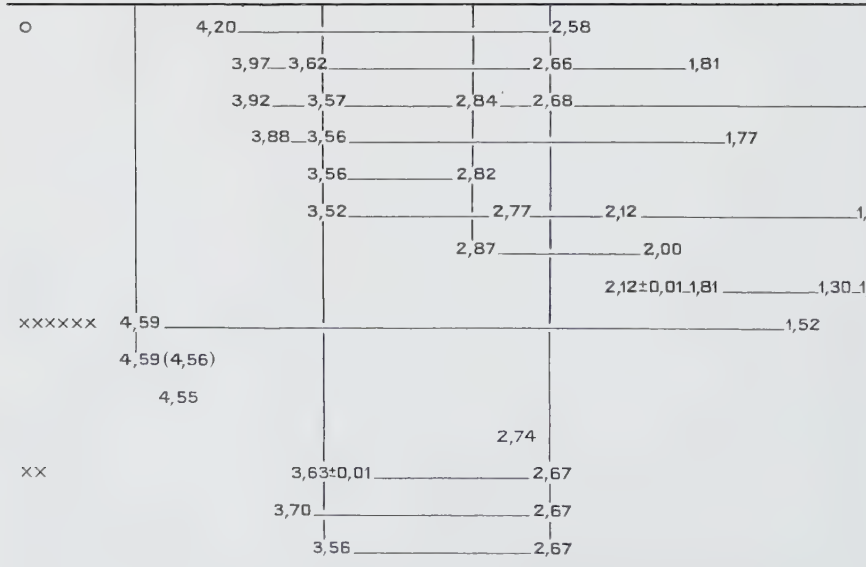


TABLEAU V — Surface de fracture du verre sodicocalcique mince



o Diagramme d'anneaux
xxxxxx Diagramme à symétrie sénaire
xxxx Diagramme à symétrie quaternaire
xx Diagramme à symétrie binaire

TABLEAU VI — Surface de fracture du verre barytosodique mince

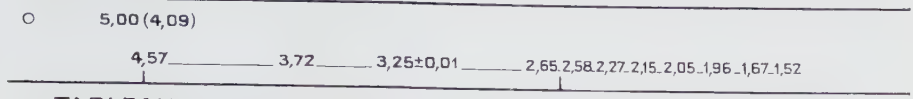


TABLEAU VII — Surface de fracture du verre sodicocalcique épais

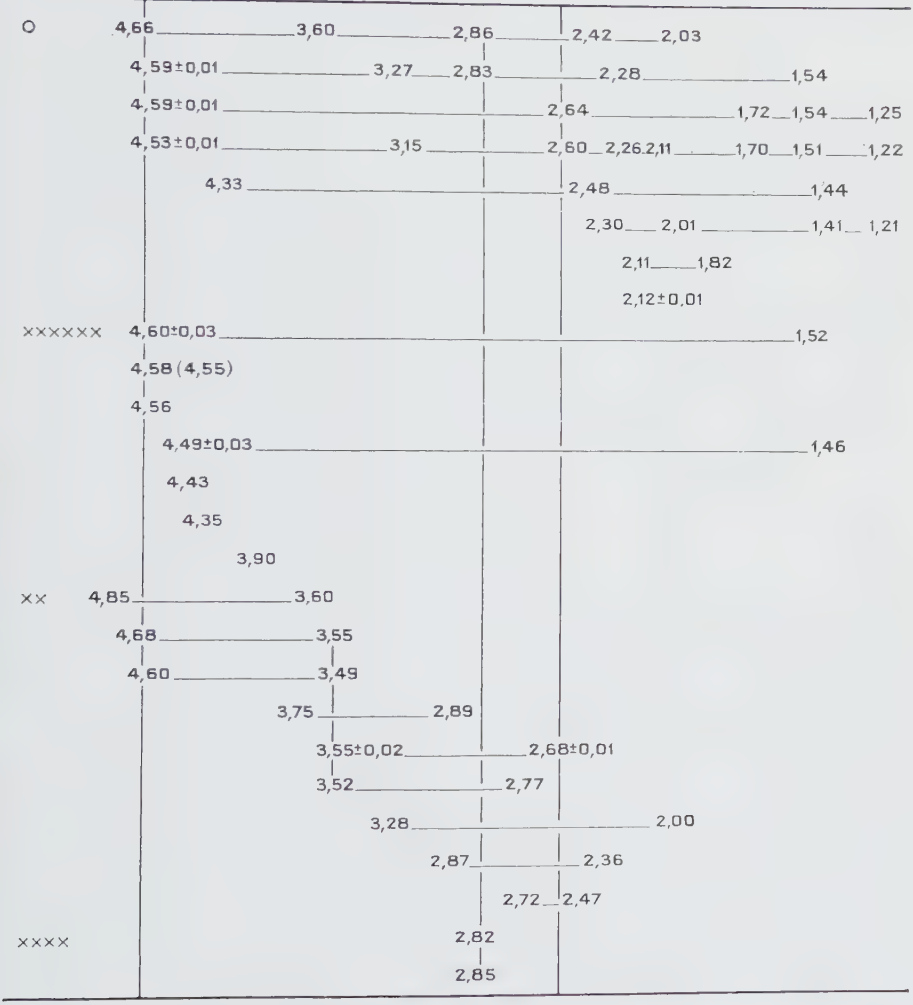
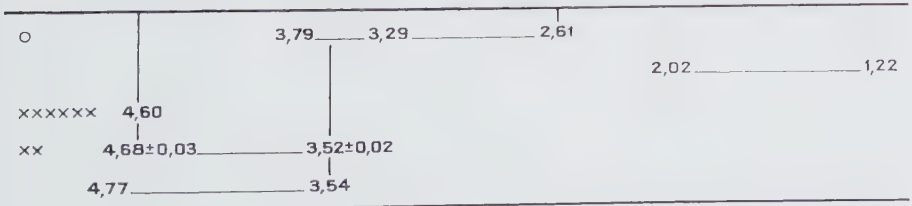


TABLEAU VIII — Surface de fracture du verre barytosodique épais



o Diagramme d'anneaux
xxxxxx Diagramme à symétrie sénaire
xxxx Diagramme à symétrie quaternaire
xx Diagramme à symétrie binaire

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

En entreprenant ce travail, le but cherché était l'étude des réactions chimiques pouvant intervenir au cours de la rayure entre la pointe et la surface du verre. Si l'identification des produits de réaction posait assurément un problème difficile, nous disposions à cet égard d'un moyen d'investigation puissant : le microscope électronique ; mais il ne nous renseignait que sur la morphologie des cristaux formés, ce qui est absolument insuffisant.

Nous avons donc mis au point une technique de réplique d'extraction, pour prélever à la surface du verre rayé des produits que nous pouvons soumettre ensuite à la diffraction électronique. Il nous est possible ainsi d'obtenir des données chiffrées extrêmement précieuses.

Dans le cas de la rayure du verre sodicocalcique par une pointe de cassitérite (SnO_2), nous avons pu montrer qu'il se produisait très vraisemblablement du $CaSnO_3$. Mais cette identification a été longue et difficile.

Nos observations ont porté aussi, bien entendu, sur la morphologie de la rayure. Les aspects, rayures plastiques et rayures en éclats, ont été décrits en détail ainsi que les conditions dans lesquelles ils sont obtenus ; nous avons pu observer les stades intermédiaires entre la déformation plastique et la fracture.

Les recherches faites sur des rayures supposaient bien entendu une étude complémentaire de la surface du verre avant la rayure. Celle-ci montre différentes cristallisations dues principalement à des réactions avec l'atmosphère, et aboutissant à une dévitrification superficielle.

Dans le cas du verre sodicocalcique, ces cristallisations peuvent en grande partie être éliminées par un recuit convenable, mais dans le cas des verres barytosodique et plombosodique même après recuit, il subsiste d'abondantes cristallisations, ce qui, naturellement, rend particulièrement difficile la recherche des produits de réactions après la rayure.

Pour travailler dans des conditions plus favorables, nous avons alors pensé utiliser les surfaces fraîches de fracture, mais nous avons constaté que ces surfaces présentaient, elles aussi, de nombreuses hétérogénéités. Renonçant alors à multiplier les expériences de rayures en faisant varier la nature du verre et celle de la pointe, nous avons porté notre attention sur la surface de fracture elle-même. Les cristaux y sont abondants, la microdiffraction montre qu'ils sont, en majorité, différents de ceux observés sur la surface brute.

Mais il convient de remarquer que, malgré le grand nombre de diagrammes de diffraction électronique obtenus, il ne nous a pas été possible de déterminer les cristaux correspondants. Ceci est dû, d'une part, aux difficultés inhérentes à la technique elle-même, mais aussi à l'extrême variété des espèces possibles, espèces pour lesquelles, dans bien des cas, les données numériques sont mal connues.

L'un des résultats les plus notables de cette étude, c'est la constatation de la démixtion dans les verres sodicocalcique et barytosodique.

Vogel avait déjà observé des gouttes de démixtion dans les verres borosilicatés du type Pyrex ou Vycor. Le fait n'avait rien de surprenant puisque le diagramme ternaire Na_2O— B_2O_3 — SiO_2 indique pour ces compositions l'existence de deux liquides non miscibles.

Dans le système binaire CaO — SiO_2, étudié en particulier par J. W. Greig [28], on connaît aussi une large lacune de miscibilité. Mais par contre, à l'intérieur du diagramme ternaire CaO — Na_2O — SiO_2, de telles lacunes n'apparaissent pas. C'est en particulier le cas des compositions tenant entre 70 et 74 % de SiO_2 en poids et 6 à 10 % de CaO, domaine qui a été spécialement étudié à cause de son importance industrielle.

Comment alors expliquer l'apparition des gouttes de démixtion dans le verre à vitre ?

Nos observations au microscope électronique nous ont montré une grande variété dans la morphologie de ce verre. Son homogénéité suffisante à l'échelle du millimètre n'est certainement pas assurée à l'échelle du 1/10e de μ. On peut donc supposer que dans certaines zones on rencontre SiO_2 — CaO à l'état pur et dans des proportions variant d'un point à un autre. Dans ces conditions l'existence de zones de démixtion serait compatible avec les diagrammes publiés. Une autre hypothèse consisterait à admettre que ces diagrammes sont erronés et qu'il existe alors deux liquides non miscibles pour les compositions du verre à vitre.

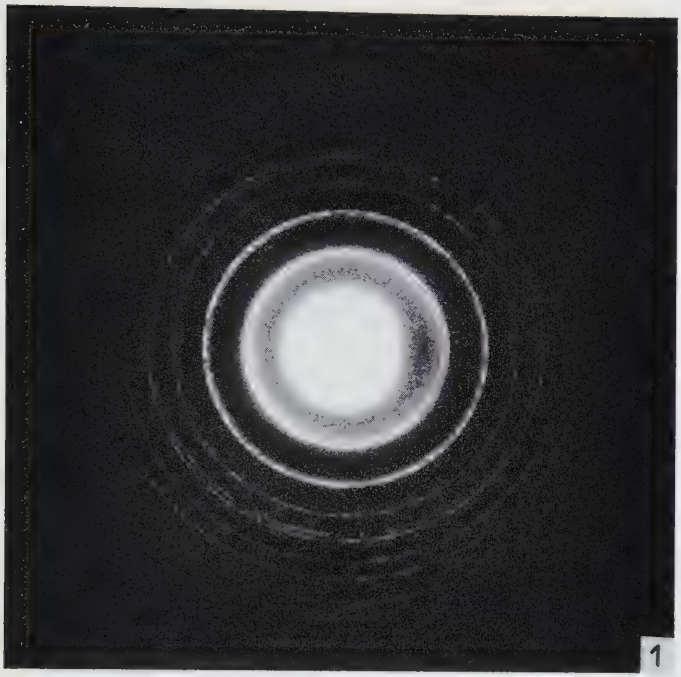
En ce qui concerne le verre barytosodique, le système SiO_2 — BaO ne montre pas de zone de démixtion, mais la forme en S du liquidus indique, d'après Eitel W. H. [29] par exemple, l'existence d'un champ de démixtion « latent ». Il est possible qu'en étudiant à nouveau ce système avec les moyens d'investigations dont nous disposons aujourd'hui, on y trouve effectivement une zone de démixtion. Quant au système ternaire SiO_2 — BaO — Na_2O, son étude est encore très imparfaite.

Les quelques observations que nous avons faites sur les verres à différentes températures montrent qu'à 1 000° C les zones de démixtion semblent se répartir beaucoup plus régulièrement que dans le cas du verre initial, tandis que les cristaux deviennent plus rares. Nous serions donc conduit à penser que le verre sodicocalcique industriel donne bien à haute température deux liquides non miscibles.

En ce qui concerne la dévitrification à haute température, nous avons

constaté qu'un recuit de 48 heures à 900° C n'entraînait qu'une faible cristallisation superficielle, tandis qu'à 800° C les cristaux formaient une couche de 1,5 mm d'épaisseur. Ceci est en accord avec les diagrammes d'équilibre.

L'étude qui précède ne peut être considérée comme épuisant les questions abordées. Dans les années qui viendront, l'emploi des techniques que nous avons utilisées permettront d'augmenter dans des proportions considérables nos connaissances sur la structure des verres, mais ce sera une œuvre collective de longue haleine.



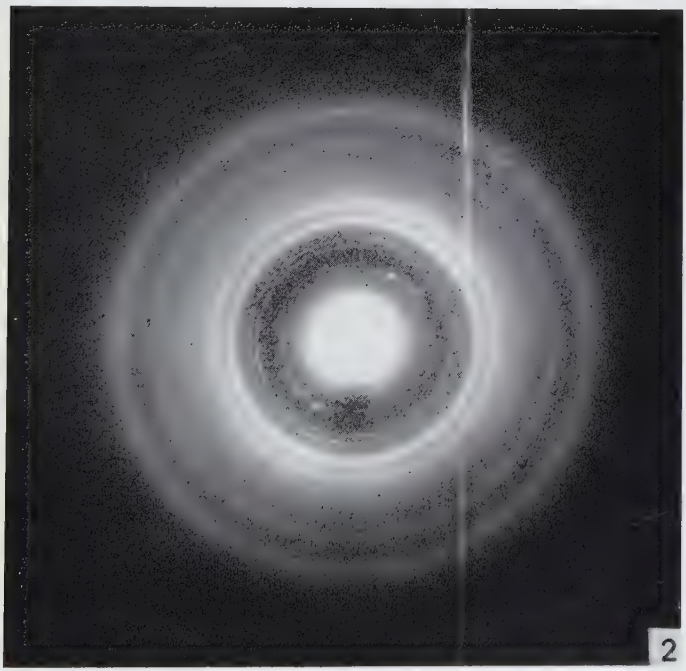


FIG. 1. — Diagramme de diffraction d'une couche mince d'étain évaporé sous vide, recristallisée sous le faisceau d'électrons (reproduction aux 900/1 000).

FIG. 2. — Diagramme de diffraction globale des cristaux extraits de la surface brute du verre sodicocalcique (voir fig. 4 *a*, *b*, *c*) (reproduction aux 900/1 000).

PLANCHE II.

Fig. 3. — Diagramme de diffraction d'un monocristal de forme carrée extrait du sillon perturbé de la rayure faite avec une pointe de cassitérite : maille de 2,80 Å (voir fig. 23 et 24) (reproduction aux 900/1 000).

Fig. 4. — Diagramme de diffraction d'un monocristal de forme carrée extrait du sillon perturbé de la rayure faite avec une pointe de cassitérite : maille de 3,95 Å (voir fig. 23 et 24) (reproduction aux 900/1 000).

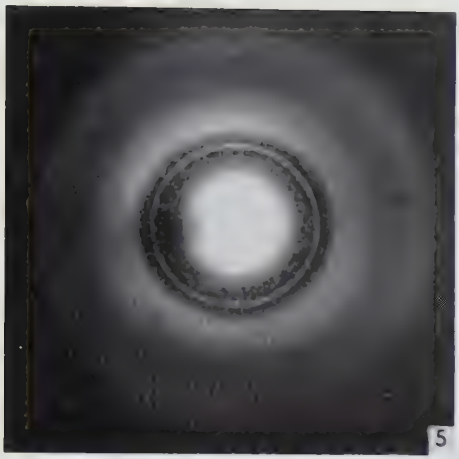


Fig. 5. — Diagramme de diffraction des microcavités de la surface brute du verre barytosodique (voir fig. 26) (reproduction aux 700/1 000).

Fig. 6. — Diagramme de diffraction globale des microcristaux extraits de la surface de fracture du verre sodicocalcique : fracture perpendiculaire à la surface du verre (voir fig. 28) (reproduction aux 700/1 000).

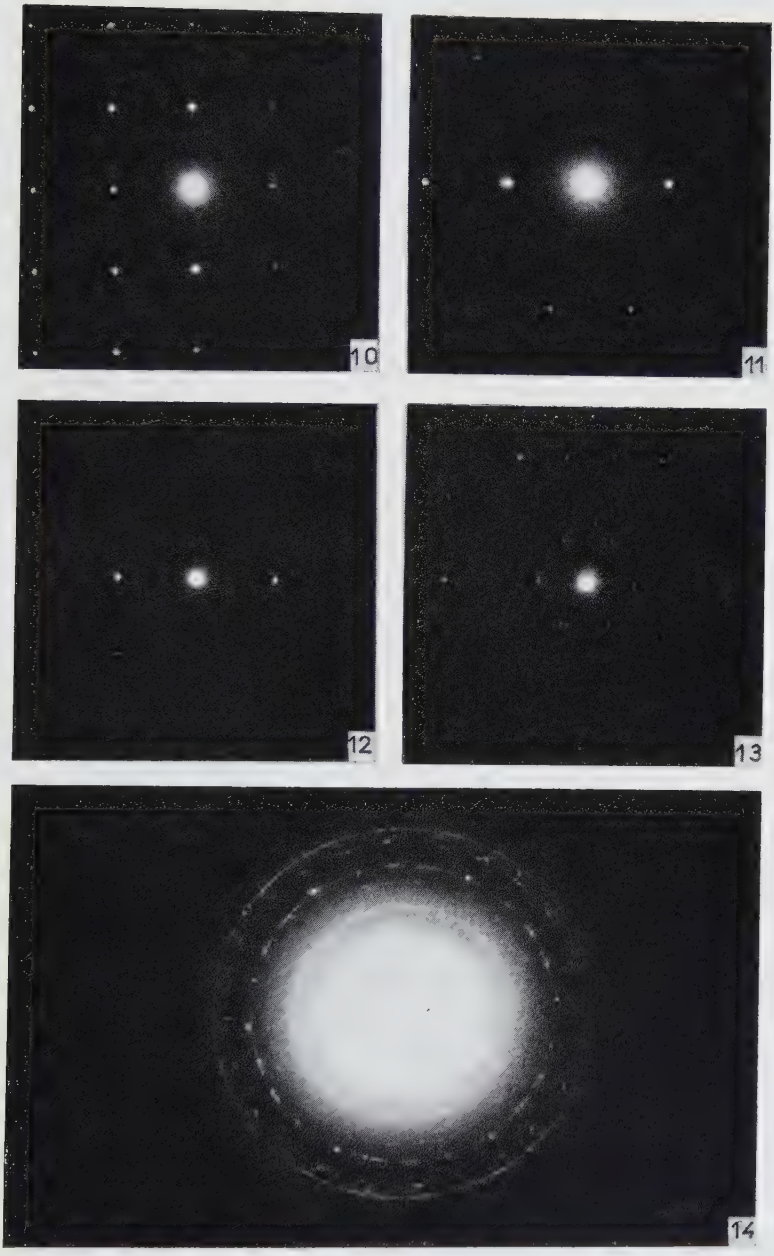
Fig. 7. — Diagramme de diffraction globale des microcristaux extraits de la surface de fracture du verre sodicocalcique : fracture parallèle à la surface du verre (voir fig. 30) (reproduction aux 900/1 000).

PLANCHE IV

Fig. 8. — Diagramme de diffraction des couches de microcristaux extraits des sphérolites contenus dans le verre barytosodique (voir fig. 32) (reproduction aux 800/1 000).

Fig. 9. — Diagramme de diffraction globale des îlots de démixtion extraits de la surface de fracture du verre sodicocalcique (voir fig. 37 à 40) (reproduction aux 800/1 000).

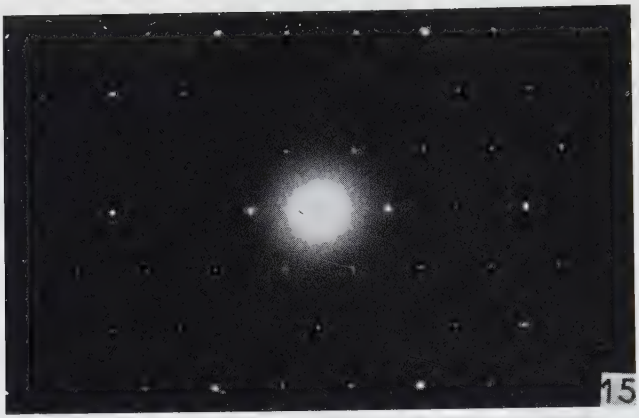
PLANCHE V

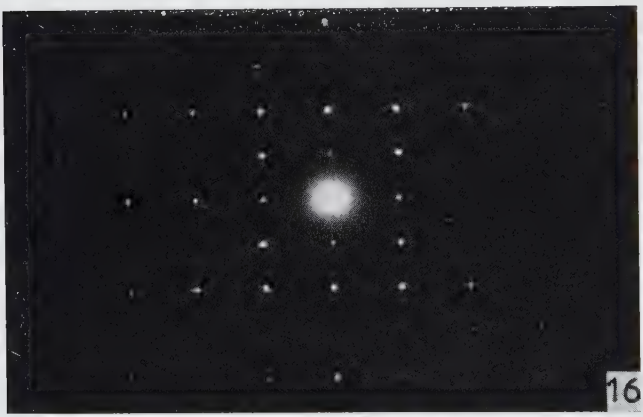


(Reproduction des figures 10 à 14, aux 720/1 000.)

Fig. 10. Diagramme de diffraction d'un monocristal extrait de la surface de fracture du verre sodicocalcique (voir fig. 41 *a*, *b*). — Fig. 11. — Diagramme de diffraction d'un monocristal extrait de la surface de fracture du verre sodicocalcique (voir fig. 41 *a*, *b*). — Fig. 12. — Diagramme de diffraction d'un monocristal extrait de la surface du verre sodicocalcique (voir fig. 42). — Fig. 13. — Diagramme de diffraction d'un monocristal extrait de la surface de fracture du verre sodicocalcique (voir fig. 45). — Fig. 14. — Diagramme de diffraction d'un monocristal (type cristal en feuillets) extrait de la surface de fracture du verre sodicocalcique (voir fig. 45).

PLANCHE VI





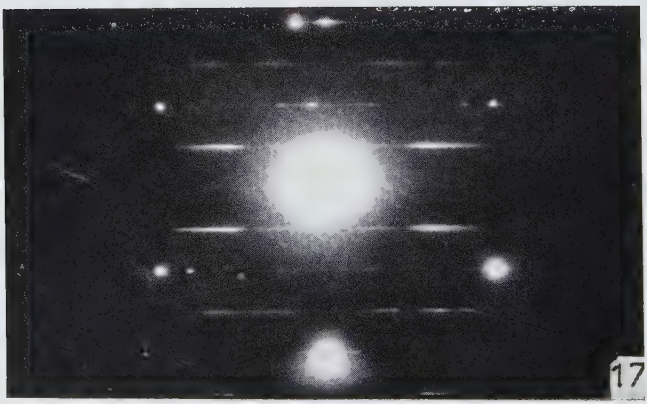


Fig. 15. — Diagramme de diffraction d'un monocristal (type cristal en feuillets) extrait de la surface de fracture du verre barytosodique (voir fig. 50) (reproduction telle).

Fig. 16. — Diagramme de diffraction d'un monocristal extrait de la surface du verre barytosodique (reproduction telle).

Fig. 17. — Diagramme de diffraction d'un débris cristallin extrait de la surface de de fracture d'une zone de verre sodicocalcique dévitrifié (voir fig. 60) (reproduction telle).

BIBLIOGRAPHIE

[1] Zachariasen W. J. *J. Amer. Chem Soc.*, 1932, **54**, 3841-3857.
[2] Warren, B. E., *Z. Krist.*, 1933, **86**, 349.
[3] Lebedev ,A. A., *Arb. Staatl. opt. Inst. Leningrad*, 1921, **2**, n° 10.
[4] Valenkov, N. N. et Poraj-Koshič, E. A., *Z. Krist.*, 1936, **95**, 195.
[5] Randall, J. T., Roosby, H. P. et Cooper B. S., *Z. Krist,*. 1930, **75**, 196-214.
[6] Debye, P. et Scherrer, P., *Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Gottingen*, 1916, 16.
[7] Wyckoff, R. W. G., et Morey, G. W., *J. Soc. Glass. Techn.*, 1925, **9**, 265.
[8] Poraj-Koshič, E. A., *Proc.* 3e *all union conf. glassy state Leningrad*, 1959, 16, 20 nov.
[9] Prebus, A. F. et Michener, J. W., *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 201.
[10] Sheljubskij, V. I., *Sterlo i Keram*, 1954, **11**, n° 10, 19-22.
[11] Oberlies, F., *Naturwissenschaften*, 1956, **43**, n° 10, 224.
[12] Warshaw, I., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1960, **43**, n° 1, 4-9.
[13] Navez, M. et Sella, C., *C. R. Acad. Sci.*, 1960, **259**, 4325.
[14] Vogel, W. et Gerth, K., *Silikattechn*, 1955, **6**, n° 11, 469-472 ; 1955, **6**, n° 12, 510-517 ; 1958, **9**, n° 2, 51-62, n° 7, 323, n° 11, 495-501, n° 12, 539-543.
Vogel, W. et Gerth, K., * *Glastechn. Be*, 1958, **31**, n° 1, 15-28.
Vogel, W. et Gerth, K., *Silikattechn*, 1959, **10**, n° 5, 241-250, n° 8, 401-404 ; 1961, **12**, n° 2, 54-63.
[15] Watanabe, M., Noake, H. et Aiba, T., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1959, **42** ; 593-599.
[16] Sastry, B. S. R. et Hummel, F. A., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1959, **42**, 81-88, 286-291 ; 1960, **43**, 23-33.
[17] Bradley, D. E., *Brit. J. appl. Phys.*, 1954, 5, 65.
[18] Williams, R. C. et Wyckoff ,R. W. G., *Proc. Soc. exp. Biol.*, 1945, **58**, 265.
[19] Klemm, W. et Smekall, A., *Naturwissenschaften*, 1941, **29**, 688-689.
Klemm, W., *Naturwissenschaften*, 1942, **30**, 312-314.
[20] Bowden, F. P. et Scott, H. G., *Proc. Roy. Soc.*, 1958, **248**, n° 1254, 368-378.
[21] Marx, Th., Klemm, W. et Smekall, A., *Naturwissenschaften*, 1943, **31**, 143-144.
[22] Madelung, E. cité par Salmang, H., Die Glasfabrikation, Springer Verlag, Berlin, 1957.
[23] De Michelis, *Verres et Réfractaires*, 1951, **3**, 144.
[24] Smekall, A., *Proc. Int. Symposium Gothenburg*, 1952.
[25] Stuart, H. A., Die Physik der Hochpolymeren, Springer, Berlin, 1955. **3**.
[26] Seifriz, *J. Phys. Chem.*, 1925, **29**, 587, 738, 834, cité par Duclaux J., traité de chimie physique, 1934, **1**, 5, 25.
[27] Ramsdell, L. S., *Am. Mineralogist*, 1959, **24**, 109, 115.
[28] Greig, J. W., *Am. J. Sci*, 1927, **13**, 1-44.
[29] Eitel, W. H., Phys. Chem. of Silicates, Chicago (SiO_2 - Ba O), 1954, p. 669.

REMERCIEMENTS

C'est au Professeur P. Lépine, Chef du Service des Virus à l'Institut Pasteur, qui, depuis de longues années, a assuré l'éveil et la direction de ma formation scientifique, que je dois la possibilité d'avoir entrepris ce travail ; je ne peux que lui redire mon affectueux et fidèle attachement.

L'enseignement et les encouragements affectueux du Professeur S. Goldztaub m'ont conduite à réaliser ce travail sous la direction du Professeur H. Saucier, au laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Strasbourg. Je veux leur exprimer ma profonde reconnaissance. Je remercie spécialement le Professeur H. Saucier qui, avec patience et autorité, m'a initiée au problème du verre.

Le Professeur R. W. G. Wyckoff, auprès de qui j'ai appris les servitudes et les joies de la recherche, m'a toujours assurée de son soutien moral. Je le remercie profondément de m'avoir donné sa confiance.

Le Professeur H. Forestier a bien voulu s'intéresser à mon travail et accepter d'être Président du jury de cette thèse. Je lui exprime toute ma reconnaissance.

Je remercie M. P. Manigault, Chef de Service à l'Institut Pasteur, qui n'a cessé de me prodiguer ses conseils et de m'assurer son aide amicale.

M. P. Selme, Chef du Laboratoire de Microscopie électronique de l'OPL, m'a établi l'avant-projet de la deuxième machine à rayer ; j'ai toujours trouvé son aide efficace aux moments difficiles et je l'en remercie.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans la contribution de M. Furher, mécanicien au laboratoire de Minéralogie de l'Université de Strasbourg, dont l'habileté et la persévérance ont permis la construction des appareils décrits dans ce présent travail ; je l'en remercie très sincèrement.

La direction du Centre de Recherches des Glaceries de Saint-Gobain m'a fourni les verres nécessaires à cette étude ; je lui exprime ma vive gratitude.

Le département de l'équipement scientifique de Philips (Hollande), en la personne de M. Reitsma, m'a efficacement aidée au cours de mon travail en me fournissant matériels et documents ; je lui adresse mon amical remerciement.

J'exprime à M^lle J. Sisman, à M^lle F. Delahaye et à M. C. Dauguet, dont la collaboration technique m'a été des plus précieuses, mes très sincères remerciements ; je leur redis mon affectueuse amitié.

TABLE DES MATIÈRES

HISTORIQUE 5

INTRODUCTION 7

Chapitre I. — TECHNIQUE GÉNÉRALE 9

Répliques : Description de la méthode 10
Montage 10

Microscopie électronique 13
Interprétation des images 13
Microdiffraction électronique 13

Critique de la méthode :
Difficultés rencontrées 14
1° Difficultés inhérentes à la technique d'observation .. 14
2° Difficultés dans l'interprétation 15

Chapitre II. — ÉTUDE DE LA SURFACE DU VERRE SODICOCALCIQUE ... 16

Chapitre III. — LA RAYURE 19

Technique :
Description des machines à rayer le verre 19
Morphologie de la rayure du verre sodicocalcique recuit rayé par des pointes coniques de différents cristaux 22
Rayures plastiques 22
Rayures en éclats 22
Périodicité des rayures en éclats 23
Morphologie de la rayure du verre sodicocalcique recuit rayé avec un cristal taillé selon l'intersection de deux cônes ... 24
Morphologie de la rayure du verre sodicocalcique recuit rayé avec des pointes cristallines naturelles 24
Rayures dans l'air 24
Rayures sous vide 25
Exploration par microdiffraction électronique des rayures de verre sodicocalcique 34

Chapitre IV. — Morphologie et structure de la surface d'autres types de verre 37

1° Verre barytosodique 37
2° Verre plombosodique 38

Chapitre V. — La fracture dans l'air 40

Description de la pince utilisée pour la fracture du verre. 40

Morphologie et structure de la surface de fracture des verres minces 41
1° Verre sodicocalcique industriel de 3 mm 41
2° Verre barytosodique de 5 mm 42

Chapitre VI. — La fracture sous vide 47

Description de la méthode de fracture sous vide 47

Morphologie et structure de la surface de fracture du verre sodicocalcique de 7 mm 49
1° Ilots 49
2° Microcristaux 56
3° Cristaux en feuillets 57
4° Inclusions sans texture 58

Morphologie et structure de la surface de fracture du verre barytosodique de 7 mm 58
1° Ilots de démixtion 58
2° Cristaux en feuillets 59

Chapitre VII. — La démixtion et la dévitrification 63

Technique 63
1° Verre recuit à 700°, puis trempé 63
2° Verre recuit à 900°, puis trempé 64
3° Verre recuit à 800° refroidi lentement 64
4° Verre recuit à 1 000° refroidi lentement 71

Tableaux 72

Résumé et conclusions 74

Planches 76

Bibliographie 77

Remerciements 78

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ :

Application de la microscopie à rayons X à l'analyse chimique.

Strasbourg, le 3 janvier 1962

Le Président de thèse,

Hubert FORESTIER

VU ET APPROUVÉ :

Strasbourg, le 5 janvier 1962

Le Doyen
de la Faculté des Sciences,

J. H. VIVIEN

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Strasbourg, le 10 janvier 1962

Le Recteur de l'Académie de Strasbourg,
Président du Conseil de l'Université,

J. F. ANGELLOZ

IMPRIMERIE PROTAT FRÈRES, MACON. — JUILLET 1963 — N° 6042
DÉPOT LÉGAL 3e TRIMESTRE 1963. CROISSANT ÉDITEUR.